A. Mascaș * N. Dalacu

Tehnica galvanoplastică



AUREL MASCAȘ ★ NICOLAE DALACU

Tehnica galvanoplastică



Editura tehnică
București – 1974

Metoda galvanoplastică se folosește în următoarele situații: existența unor dificultăți de realizare pe cale mecanică a pieselor; cerința unor piese cu proprietăți fizico-mecanice deosebite; necesitatea obținerii unor toleranțe dimensionale extrem de strînse; urmărirea realizării unor reproduceri foarte fine ale suprafețelor; cerința unor serii mici de piese etc.

Legat de aceste domenii de folosire a metodei galvanoplastice lucrarea prezintă mecanismul formării depozitelor metalice electrolitice și factorii care condiționează depunerile de bună calitate; date practice privind băile folosite în galvanoplastie, controlul și corecția acestora; proiectarea, executarea și pregătirea modelelor pentru electroformare; utilajul instalațiilor de galvanoplastie; aplicațiile galvanoplastiei etc.

Se adresează tehnicienilor, operatorilor, muncitorilor care lucrează în atelierele de galvanoplastie, constituind totodată un îndrumător practic prețios pentru elevii școlilor care pregătesc cadre de specialitate.

Control științific — *dr. ing.* **Zamfira Alexan**
Redactor — *ing.* **Emilia Murgu**
Tehnoredactor — **Valeriu Morărescu**
Coperta — **Alex. Banu**

Bun de tipar: 26.09.1974. Coli de tipar: 12,5. Tiraj: 2.100+90 exemplare legate 1/1. C.Z.: 621.357.

Tiparul executat sub comanda nr. 411
la Întreprinderea Poligrafică „Crișana", Oradea
str. Moscovei nr. 5.
Republica Socialistă România



Introducere

Galvanoplastia constă în producerea sau reproducerea unui obiect, prin depunerea unor metale pe cale electrolitică.

Deși metoda galvanoplastică este cunoscută de peste 100 de ani (în Rusia, academicianul B. S. Iacobi, 1837), abia în ultimii 10—15 ani au fost scoase în evidență posibilitățile excepționale pe care le oferă această metodă.

La început, galvanoplastia a fost apreciată ca mijloc tehnic în slujba artei, fiind utilizată aproape în exclusivitate pentru reproducerea unor obiecte de artă, în aur, argint sau cupru. Lucrări de acest gen se pot găsi în majoritatea muzeelor de artă, substituind atît de fidel originalele, încît doar un specialist poate deosebi copia de original.

Revoluția tehnică din secolul XX și îndeosebi ritmul deosebit din ultimele două decenii, cercetările asidue pentru găsirea unor metode cu eficiență maximă, au relansat metoda galvanoplastică, de această dată ca procedeu cu aplicații industriale, de interes deosebit și largi perspective de dezvoltare. În prezent se lucrează prin metoda galvanoplastică la confecționarea unui număr tot mai mare de scule și produse, deși nu sînt încă rezolvate toate aspectele din punct de vedere tehnologic. Astfel se confecționează ștanțe pentru imprimarea țesăturilor și pieilor, precum și matrițe pentru prelucrarea materialelor plastice (fig. 1). De asemenea discurile pentru patefon se fabrică în exclusivitate folosind ștanțele obținute pe cale galvanoplastică. În mod similar se obțin sculele foarte dure prin depuneri de nichel sau aliaje, încorporînd pudră de diamant. Tot prin metoda galvanoplastică se pot confecționa tot felul de piese cu pereți subțiri și forme complicate, precum și benzi, plase și tuburi metalice fără sudură. În ultimă instanță, rafinarea electrolitică a metalelor utilizează tot procedee galvanoplastice, iar reproducerea obiectelor de artă este frecvent utilizată și azi, ca fiind singura metodă ce reproduce exact ceea ce a creat artistul.

Calitatea specifică și deosebit de importantă a procedeelor galvanoplastice constă în fidelitatea cu care se reproduc cele mai mici detalii. De fapt, pe această proprietate se bazează, toate aplicațiile galvanoplastiei. La aceasta se adaugă simplitatea metodei, nesolicitarea unor instalații de mare complexitate, precum și faptul că muncitorii galvanoplasticieni se formează relativ ușor.

Principalul dezavantaj al galvanoplastiei constă în neuniformitatea depunerii metalice atunci cînd modelul pe care se execută depunerea prezintă proeminențe și adîncituri pronunțate. În porțiunile ieșite în relief, depunerile sînt mai groase, în timp ce în adîncituri sînt foarte subțiri. În plus, unghiurile ascuțite spre interior concen-



Fig. 1. Pastilă din zamac cu cuib de nichel electroformat pe model de pahar din polistiren.

trează tensiuni interne, aceasta suprapunîndu-se, ca dezavantaj, deoarece tocmai în aceste porțiuni, depunerea este mai subțire.

În ansamblu, avantajele pe care metoda galvanoplastică le prezintă, precum și posibilitățile tehnice actuale fac din galvanoplastie o metodă eficientă, cu mari posibilități de aplicare.

I. Noțiuni generale de electrochimie

I.1. Mecanismul conducerii curentului electric în soluții de electrolit

I.1.1. Conductori electrici

Teoretic se poate considera că toate formele de materie conduc curentul electric. Capacitatea lor conductoare variază în limite foarte largi. De exemplu, parafina conduce curentul electric de 10^{24} ori mai slab decît argintul, fiind practic, un izolator din punct de vedere electric.

Caracterul de conductor sau de izolator al unui material depinde de posibilitatea particulelor cu sarcină electrică de a se deplasa sub acțiunea unui cîmp electric extern. În funcție de această proprietate corpurile se clasifică în izolatori, semiconductori și conductori.

La izolatori, legătura dintre electronii periferici și nucleele atomice, în cadrul moleculelor, este relativ puternică, de aceea un cîmp electric extern nu va desprinde electronii din structura moleculară, ci eventual va orienta sarcinile de semn contrar în jurul centrului de greutate electric al moleculei (molecule polare).

În structura semiconductorilor, electronii periferici pot trece din zona de valență în zona de conducție, în măsura în care li se comunică energia necesară acestei treceri. Astfel, semiconductorii se pot comporta ca izolatori sau conductori, în funcție de condițiile în care sînt puși.

La conductori, în funcție de natura particulelor purtătoare de sarcini electrice, se disting două categorii: conductori electronici și conductori ionici. La metale și aliajele lor, în timp ce ionii sînt fixați în nodurile rețelei cristaline, electronii se pot mișca liber în interiorul metalului (fig. 2). Într-un cîmp electric extern acești electroni se vor deplasa cu atît mai ușor, cu cît vor întîmpina o rezistență mai mică. Rezistența întîmpinată de electroni pe imperfecțiunile rețelei cristaline, determină conductibilitatea metalului. În orice caz, valoarea acestei rezistențe, în cazul metalelor și aliajelor lor, este mică, încît aceste materiale se comportă ca bune conductoare

de electricitate (conductori). Datorită faptului că particulele purtătoare de sarcini electrice sînt electronii, acești conductori se numesc electronici.

În timp ce în structura metalelor, rețeaua cristalină este formată din ioni pozitivi, înconjurați de electroni ce se pot deplasa într-un cîmp electric (v. fig. 2), o serie de alte substanțe au în structura lor, atît ioni pozitivi, cît și ioni negativi. Acești ioni se formează ca urmare a tendinței atomilor de a ceda sau de a accepta așa numiții electroni de valență, cînd se combină pentru a forma molecule. În general, cînd atomul are pe ultima orbită (periferică) un număr mai mic de patru electroni, îi cedează ușor unui alt atom, cu care se combină și care are pe orbita periferică minimum cinci electroni. În acest fel atomii respectivi trec în stare de ioni, încărcați cu atîtea sarcini electrice cîți electroni au cedat sau primit.

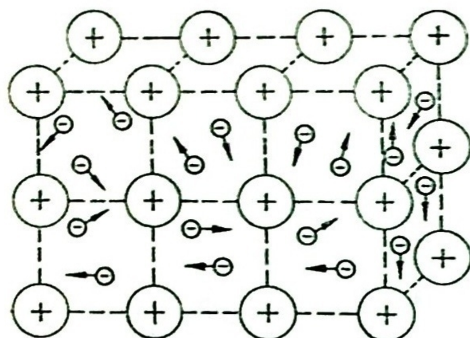


Fig. 2. Schema rețelei cristaline metalice.

Ionii rezultați au configurație electronică mult mai stabilă decît atomul din care provin, orbita exterioară avînd un număr de electroni similar gazului nobil cel mai apropiat. Pentru exemplificare, considerăm molecula de clorură de sodiu (NaCl). Atît atomul de sodiu, cît și cel de clor au cîte trei orbite electronice. Dar, pe orbita periferică, sodiul are un singur electron, pe cînd atomul de clor are șapte electroni. Atomul de sodiu cedează electronul de pe ultima orbită, trecînd în ionul de sodiu (Na^+), cu o sarcină electrică pozitivă, dar cu opt electroni pe orbita exterioară, configurație stabilă, ca a neonului (gazul nobil cel mai apropiat). Electronul cedat de atomul de sodiu este captat de atomul de clor, care își completează la opt numărul electronilor pe orbita a treia (configurația argonului) și trece astfel în stare de ion cu o sarcină electrică negativă (fig. 3).

Cînd atomul are doi electroni pe orbita exterioară, îi cedează pe amîndoi și trece în stare de ion cu două sarcini electrice pozitive. Ca exemplu, cităm clorura de nichel ($NiCl_2$); atomul de nichel cedează ambii electroni de pe ultima orbită, trece în ion de nichel bivalent (Ni^{2+}), iar cei doi electroni sînt captați de cei doi atomi de clor. De aceea, molecula constă practic dintr-un ion Ni^{2+} și doi

ioni Cl^-. Există şi ioni compuşi, formaţi din grupe atomice sau din ioni complecşi. De exemplu, sulfatul de nichel conţine ionul simplu de nichel (Ni^{2+}) şi ionul compus de sulfat (SO_4^{2-}). ambii bivalenţi.

Asemenea substanţe au reţeaua cristalină formată din ioni pozitivi şi negativi, legaţi prin forţe electrostatice. Într-un cîmp electric exterior, aceste substanţe, în stare solidă nu conduc curentul electric. Prin dizolvarea sau topirea lor, reţeaua cristalină se distruge şi ionii capătă libertate de mişcare. În prezenţa unui cîmp electric exterior, ionii se vor deplasa fie într-un sens, fie în celălalt, în funcţie de semnul sarcinii electrice pe care o poartă. De aceea, putem spune că, particulele materiale care transportă sarcinile electrice în soluţie sînt ionii. Din acest motiv această conductibilitate se numeşte *conductibilitate ionică* sau *electrolitică,* iar soluţiile sau topiturile care conţin ioni se numesc conductori ionici sau electroliţi.

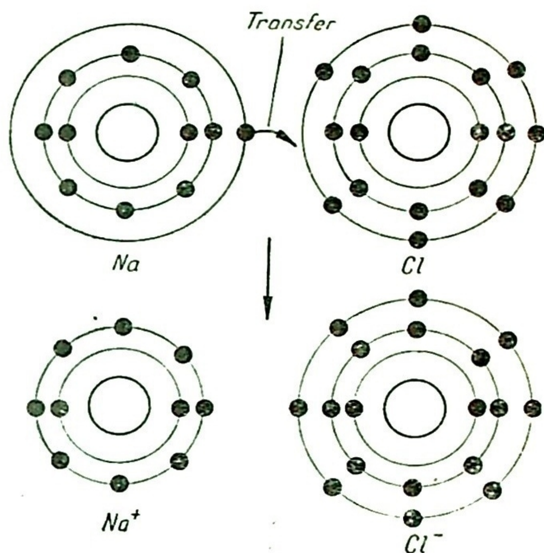


Fig. 3. Formarea ionilor de sodiu şi clor. (legătură ionică).

I.1.2. Disociaţia electrolitică

Procesul de separare a ionilor moleculelor unor substanţe, la dizolvarea lor în apă sau prin topire, se numeşte *disociaţie electrolitică.* Acest proces are loc cînd intervin forţe ce anulează forţele electrostatice, care ţin legaţi ionii în cristal sau în moleculă.

În cazul topirii, energia termică transmisă din exterior, face ca amplitudinea mişcărilor de oscilaţie ale ionilor, în jurul centrilor de echilibru, să crească pînă la ruperea legăturilor, ceea ce echivalează cu libertatea de mişcare a ionilor şi deplasarea lor sub influenţa unui cîmp electric exterior.

În procesul de dizolvare, desprinderea ionilor din reţeaua cristalină este provocată de acţiunea moleculelor polare ale solventului. De exemplu, moleculele de apă sînt puternic polare avînd un mo-

ment de dipol $\mu=1,84$ D. De aceea apa este un bun solvent pentru multe substanţe. Fenomenul amintit mai sus, poate fi urmărit în fig. 4.

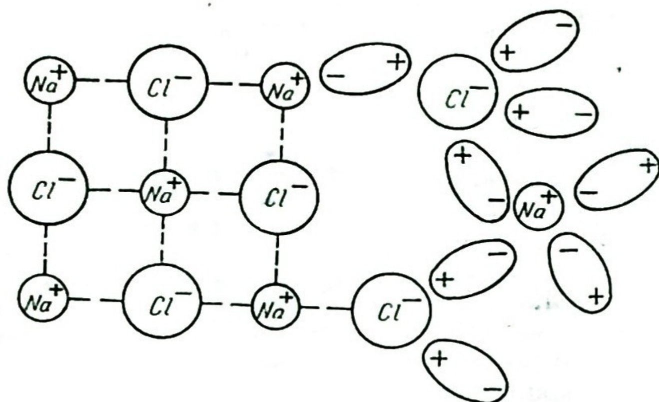


Fig. 4. Dizolvarea şi disocierea moleculelor cu legătură ionică.

Atracţia electrică exercitată de dipolii apei învinge atracţia dintre ionii reţelei cristaline. Întrucît dipolii apei polarizaţi în jurul ionilor din reţea, se ciocnesc cu alţi dipoli de apă în mişcare, ionii se desprind din cristal şi se răspîndesc în soluţie.

În cazul dizolvării în apă a unor molecule polare lichide (de exemplu acid sulfuric) sau gazoase (acid clorhidric), dipolii apei în-

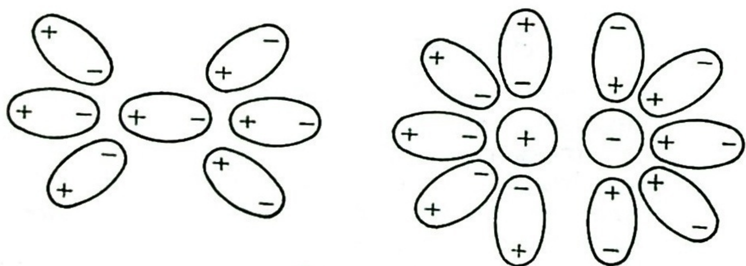


Fig. 5. Disocierea moleculelor polare cu legătură covalentă.

conjoară polii de semn opus ai moleculei dizolvate. Datorită forţelor de atracţie dintre dipolii apei şi dipolii moleculei, aceasta se alungeşte, pînă la desfacerea în ioni (fig. 5).

Procesul de disociere electrolitică se reprezintă printr-o ecuație de echilibru:

— clorura de nichel:



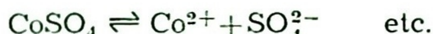
$$NiCl_2 \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2Cl^-$$

— sulfamatul de nichel:



$$Ni(SO_3 \cdot NH_2)_2 \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2H_2N \cdot SO_3^-$$

— sulfatul de cobalt:



$$CoSO_4 \rightleftharpoons Co^{2+} + SO_4^{2-} \quad \text{etc.}$$

Din ecuațiile de mai sus se poate spune că, indiferent de numărul sarcinilor electrice pe care le poartă ionii, numărul total al sarcinilor pozitive este egal cu numărul total al sarcinilor negative. Datorită acestui fapt, soluția de electrolit este în ansamblu neutră din punct de vedere electric.

Întrucît atît pentru înțelegerea proceselor de galvanizare cît și a celor de galvanoplastie sînt necesare o serie de noțiuni de electrochimie, în continuare se va face o succintă descriere a acestora.

Grad de disociere. Nu toate moleculele dizolvate sînt disociate. Dacă notăm cu N numărul total al moleculelor dizolvate și N' numărul moleculelor disociate în ioni, se definește gradul de disociere α, raportul între numărul moleculelor disociate și numărul total al moleculelor dizolvate:

$$\alpha = \frac{N'}{N}$$

Valoarea gradului de disociere crește în general cu diluția soluției, rămînînd cuprinsă între $0 \leqslant \alpha \leqslant 1$.

Substanțele dizolvate în condiții identice disociază mai mult sau mai puțin, adică nu toate au același grad de disociere. În funcție de valoarea gradului de disociere, se consideră:

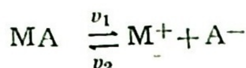
— electroliți tari cînd $\alpha > 0,5$;

— electroliți slabi cînd $\alpha < 0,01$;

— electroliți intermediari cînd $0,01 < \alpha < 0,5$.

Constantă de disociere. Procesul de disociere are un caracter dinamic, adică are loc atît desfacerea moleculelor în ioni, cît și refacerea lor din ioni. La un moment dat, între moleculele nedisociate și ionii din soluție proveniți din moleculele disociate, se stabilește un echilibru dinamic, cînd viteza de disociere este egală cu viteza

de refacere a moleculelor dizolvate. De exemplu, dacă notăm cu MA o sare care se disociază astfel: $MA \rightleftharpoons M^{+} + A^{-}$, în soluție se stabilește echilibrul:



$$MA \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} M^{+} + A^{-}$$

unde: v_1 este viteza procesului de disociere;
v_2 — viteza de formare a moleculelor de ioni.

La echilibru $v_1 = v_2$.

Conform legii acțiunii maselor, la temperatură constantă, asemenea procese de echilibru se caracterizează prin valoarea constantei de echilibru:

$$K = \frac{[M^{+}] \cdot [A^{-}]}{[MA]}$$

unde: K este constanta de echilibru care în cazul proceselor de disociere electrolitică se numește constantă de disociere;
$[M^{+}]$ și $[A^{-}]$ — concentrația cationului și respectiv a anionului;
$[MA]$ — concentrația moleculelor nedisociate.

În cazul substanțelor care prin disociere dau în soluție mai mult de doi ioni, procesul de disociere electrolitică se poate desfășura în mai multe trepte, stabilindu-se echilibre pentru fiecare treaptă. Spre exemplificare să considerăm o sare ale cărei molecule sînt formate din cationi trivalenți, M^{3+} și anioni monovalenți A^{-}. Procesul de disociere va cuprinde trei trepte, stabilindu-se pentru fiecare treaptă un echilibru cu constantă de disociere proprie:



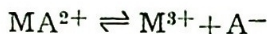
$$MA_3 \rightleftharpoons MA_2^{+} + A^{-}$$

$$K_{I} = \frac{[MA_2^{+}] \cdot [A^{-}]}{[MA_3]}$$



$$MA_2^{+} \rightleftharpoons MA^{2+} + A^{-}$$

$$K_{II} = \frac{[MA^{2+}] \cdot [A^{-}]}{[MA_2^{+}]}$$

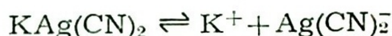


$$MA^{2+} \rightleftharpoons M^{3+} + A^{-}$$

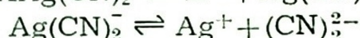
$$K_{III} = \frac{[M^{3+}] \cdot [A^{-}]}{[MA^{2+}]}$$

Constanta de disociere a primei trepte are valoarea cea mai mare, ceea ce înseamnă că procesul de disociere al acestei trepte este cel mai avansat. Ultima treaptă are totdeauna constanta de disociere mult mai mică.

În practica depunerii electrolitice a metalelor, acest fapt reprezintă o importanță deosebită. De exemplu, pentru obținerea unor depuneri de argint calitativ corespunzătoare, este necesar ca valoarea concentrației ionilor de argint, $[Ag^+]$, în soluție să fie menținută scăzută, fără a micșora însă conținutul în săruri de argint al băii de electroliză. Pentru realizarea acestor condiții se complexează ionul de argint cu cianură de potasiu. Se formează cianura dublă de argint și potasiu care disociază în două trepte:



$$KAg(CN)_2 \rightleftharpoons K^+ + Ag(CN)_2^-$$



$$Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons Ag^+ + (CN)_2^{2-}$$

Valoarea constantei de disociere a treptei a doua, K_{II}, este aproximativ de 10^{19} ori mai mică decît valoarea constantei de disociere a treptei întîia, K_I, ceea ce înseamnă că, chiar la concentrații apreciabile de cianură dublă de argint și potasiu în soluție, concentrația ionilor Ag^+ va fi foarte mică. Dar, în același timp, pe măsură ce ionii de Ag^+ se vor descărca pe electrod, în aceeași măsură alți ioni se vor forma prin disociere, menținîndu-se o concentrație a lor aproximativ constantă. Acest fapt are influență asupra calității depozitului metalic, așa cum se va vedea în capitolele următoare.

Hidratarea ionilor. Am văzut că pe măsură ce ionii se desfac din rețeaua cristalină și se răspîndesc în soluție, ei se înconjoară de molecule ale solventului (v. fig. 4 și 5). În jurul fiecărui ion pozitiv se îndreaptă polul negativ al moleculelor polare ale solventului și în jurul fiecărui ion negativ, polul pozitiv al acestora (fig. 6), legîndu-se prin forțe electrostatice.

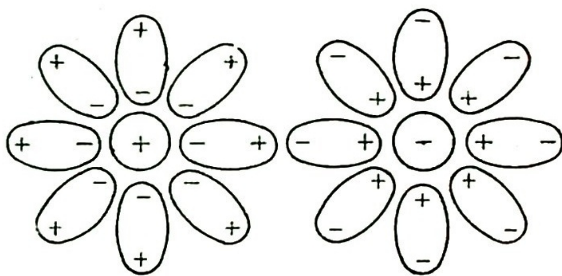


Fig. 6. Ioni solvatați.

Procesul de legare a moleculelor polare ale solventului de ionii din soluție se numește *solvatare*. În cazul cînd solventul este apa, procesul poartă denumirea de *hidratare*.

Forțele electrostatice care leagă moleculele de apă de ionul hidratat sînt mai mult sau mai puțin puternice, în funcție de tipul

ionului, însă suficient de puternice pentru a face ca ionul și moleculele de apă de hidratare să facă corp comun și să se deplaseze împreună spre electrolizi, sub influența cîmpului electric din celula de electroliză.

Datorită volumului mare al ionului hidratat, viteza de deplasare a acestuia spre electrod este mai mică. Ajuns la electrod pentru a se descărca, ionul trebuie întîi să se deshidrateze. Aceasta afectează viteza procesului global de electroliză și implică un consum sporit de energie. Din punctul de vedere al calității depunerii metalice pe catod, aceste aspecte nu reprezintă dezavantaje.

Numărul de molecule de apă de hidratare nu este același pentru toți ionii. De exemplu, ionul de nichel poartă cu el șase molecule de apă de hidratare $Ni(H_2O)_6^{2+}$, pe cînd ionul de cupru numai patru $Cu(H_2O)_4^{2+}$.

I.1.3. *p*H-ul soluțiilor

Disocierea ionică a apei. Apa pură conține, în afară de moleculele de apă, ioni de hidrogen, H^+ și ioni de hidroxil, OH^-, rezultați în urma disocierii unora dintre moleculele apei:



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

(În realitate, protonul H^+ se leagă de o moleculă de apă formînd ionul hidroniu, H_3O^+; în practică se folosește, însă simbolul H^+ în loc de H_3O^+ și se vorbește de concentrația ionilor de hidrogen în loc de concentrația ionilor de hidroniu.)

Concentrațiile ionilor de hidrogen și respectiv de hidroxil rezultați în urma acestei disocieri sînt foarte mici. Prin măsurători de mare finețe s-a stabilit că la 25°C concentrația ionilor H^+ și respectiv OH^-, în apă pură, este de o zecime de milionime (10^{-7}) ion-g/l.

Noțiunea de *p*H. În loc să se spună că în apa pură concentrația ionilor de hidrogen este o zecime de milionime sau de 10^{-7} ion-g/l, se obișnuiește să se spună că *p*H-ul apei pure este 7; această cifră (exponent) în primă aproximație este singura semnificativă în ce privește numărul ionilor de hidrogen. Rezultă că simbolul *p*H reprezintă logaritmul concentrației ionilor de hidrogen, luat cu semnul minus:

$$pH = -\lg[H^+]$$

unde $[H^+]$ reprezintă concentrația ionilor de hidrogen.

În definirea riguroasă a noțiunii de *p*H se folosește activitatea ionilor de hidrogen în loc de concentrația ionilor de hidrogen:

$pH=-\lg a_{H^+}$. Legătura între activitatea a și concentrația C a ionilor este dată de $a=f \cdot C$, f fiind un factor de proporționalitate, numit *coeficient de activitate*. Cu cît crește diluția, valoarea coeficientului de activitate tinde spre unitate, adică activitatea tinde să devină egală cu concentrația. În cercetările științifice se ține seama de activitatea ionilor; în tehnică se folosește uzual concentrația.

Procesul de disociere a apei fiind tot un proces de echilibru dinamic, valoarea constantei de disociere este dată de relația:

$$K_{H_2O}=\frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]}$$

Întrucît concentrațiile ionilor de hidrogen $[H^+]$ și hidroxil $[OH^-]$ sînt mici (10^{-7}), în comparație cu concentrația moleculelor de apă, se poate considera concentrația apei constantă. În acest caz constanta de disociere devine un produs al concentrațiilor $[H^+]$ și $[OH^-]$ și ia denumirea de *produsul ionic al apei:*

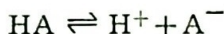
$$P_{H_2O}=[H^+]\cdot[OH^-]$$

La 25°C valoarea acestui produs este egală cu:

$$P_{H_2O}=10^{-7}\cdot 10^{-7}=10^{-14}$$

Acest produs are caracter de constantă, ca și constanta de disociere (din care derivă), la temperatura dată. Prin urmare, mărind concentrația ionilor H^+, va scădea corespunzător concentrația ionilor OH^- pentru ca valoarea produsului ionic al apei să se mențină egală cu 10^{-14} (la 25°C). Scăderea concentrației ionilor OH^- se produce prin unirea lor cu ioni H^+, formînd molecule de apă. Deoarece în electrochimie nu se lucrează cu apă pură ci cu diferite săruri sau acizi adăugați în apă, în continuare vom arăta ce se întîmplă în acest caz cu pH-ul.

Dacă introducem în apă o cantitate de acid HA, acesta disociază și pune în libertate ioni H^+:



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

Presupunînd că în urma disocierii acidului introdus, concentrația ionilor de hidrogen a crescut de la 10^{-7} la 10^{-3}, concentrația ionilor hidroxil a scăzut la:

$$[OH^-]=\frac{P_{H_2O}}{[H^+]}=\frac{10^{-14}}{10^{-3}}=10^{-11}$$

Exprimînd în valori ale pH-ului, prin introducerea acidului, pH-ul a scăzut de la 7 la 3.

Dacă în apă se introduce o bază, MOH, aceasta prin disociere pune în libertate ioni OH^-:



$$MOH \rightleftharpoons M^+ + OH^-$$

În acest caz, concentraţia ionilor OH^- creşte iar concentraţia ionilor H^+, scade, deci valoarea pH-ului creşte.

Din cele arătate rezultă că:

— în soluţii acide:

$$[H^+] > [OH^-] \quad \text{deci } pH < 7;$$

— în soluţii neutre:

$$[H^+] = [OH^-] \quad \text{deci } pH = 7;$$

— în soluţii bazice (alcaline):

$$[H^+] < [OH^-] \quad \text{deci } pH > 7.$$

Cunoaşterea valorii pH-ului băilor galvanice este deosebit de importantă. Pentru măsurarea lui se folosesc indicatori de culoare standard (hîrtie indicatoare de pH), cu ajutorul cărora se poate estima valoarea pH-ului cu o precizie de pînă la 0,1 unităţi. Determinări mai precise se efectuează cu ajutorul pH-metrelor, folosind electrozi de măsură corespunzători (sticlă, chinhidronă, hidrogen etc.) şi electrozi de comparaţie (calomel, clorură de argint).

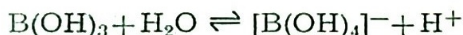
Soluţii tampon. Valoarea pH-ului unei soluţii poate fi schimbată mult prin adăugarea unor cantităţi mici de acid sau bază tare. Pentru exemplificare, este suficient să arătăm că, dată fiind concentraţia mică a ionilor de hidrogen în apă (sau într-o soluţie neutră apoasă), adăugarea unei singure picături de acid tare şi concentrat (acesta disociind practic total) face ca această concentraţie să crească de circa 5 000 de ori, ceea ce echivalează cu o scădere a pH-ului de la 7 la aproximativ 3,7. Aceeaşi influenţă o are adăugarea unei mici cantităţi de bază tare, pH-ul crescînd în acest caz în proporţie similară.

În cazul depunerilor electrolitice a metalelor este necesar ca pH-ul băii de electroliză să se menţină în cadrul unor anumite limite. Aceasta se realizează prin folosirea aşa numitelor soluţii tampon. În soluţia tampon pot fi adăugate cantităţi relativ mari de acid sau de bază tare, fără ca valoarea pH-ului să varieze sensibil.

În general, soluţiile tampon conţin un acid slab şi o sare a lui, sau o bază slabă şi o sare a sa. Soluţiile tampon sînt de diferite tipuri. Fiecare baie de electroliză utilizează soluţia sa. Constituenţii soluţiei tampon trebuie să nu participe la alte procese decît acela de regulator al pH-ului la valoarea dorită.

În multe băi galvanice ca: depunerea nichelului, cobaltului etc. se introduce acid boric, cu rolul de regulator de *p*H. În general, pericolul principal îl constituie eventuala sărăcire pronunțată a peliculei catodice în ioni de hidrogen, datorită descărcării lor pe catod (degajare de hidrogen gazos), *p*H-ul peliculei poate crește în acest caz în așa măsură încît să provoace precipitarea anumitor săruri bazice în imediata vecinătate a catodului. Aceste precipitate se înglobează în depozitul catodic, pot constitui germeni de cristalizare și ca rezultat se obțin depozite spongioase, necorespunzătoare. În aceste cazuri, acidul boric prezent în soluția de electrolit constituie un rezervor de ioni de hidrogen.

Acidul boric este, în soluție apoasă, un acid foarte slab, monobazic. Aciditatea sa nu se datorește punerii în libertate a unui ion de hidrogen (proton) din molecula sa, ci unei reacții cu apa:



$$B(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons [B(OH)_4]^- + H^+$$

Din reacția de echilibru rezultă că atunci cînd în soluție există ioni de hidrogen (*p*H scăzut), echilibrul este mult deplasat spre stînga, adică acidul boric nu contribuie practic la formarea de ioni de hidrogen. În schimb dacă concentrația ionilor de hidrogen tinde să scadă sub o anumită valoare, acidul boric reacționează imediat cu apa, pune în libertate protoni, conform reacției de mai sus, de aceea *p*H-ul nu poate crește practic peste o anumită valoare. Faptul că acidul boric intervine numai cînd soluția sărăcește în ioni de hidrogen, face posibilă introducerea lui în soluția de electrolit în cantități relativ mari.

I.1.4. **Legile electrolizei**

În absența unui cîmp electric exterior, ionii din soluția de electrolit se mișcă datorită agitației termice, în toate direcțiile, similar cu mișcarea moleculelor de gaz. Sub influența cîmpului electric din celula de electroliză, una din direcțiile de mișcare (cea către electrozi) devine predominantă. Pe această direcție ionii cu sarcină electrică pozitivă (cationii) se deplasează spre electrodul negativ (catod), iar cei cu sarcină negativă (anionii) spre electrodul pozitiv (anod).

Ionii hidratați ajunși la electrozi pierd moleculele de apă de hidratare și se descarcă pe electrozi. În cazul unei soluții de sulfat de nichel, de exemplu, ionii Ni^{2+} se vor deplasa spre catod unde, după pierderea celor șase molecule de apă de hidratare se descarcă formînd depozitul metalic. Deci trecerea ionului de Ni^{2+} din soluție pe catod înseamnă un transport de masă concomitent cu un transport de sarcini electrice. Acest aspect este valabil pentru orice ion care se

descarcă pe electrozi. Rezultă că între cantitatea m de substanță (în cazul nostru nichel) depusă pe electrod și cantitatea de electricitate q ce traversează soluția de electrolit există o proporționalitate directă ce poate fi exprimată prin relația:

$$m=kq$$

unde: m este masa metalului depus pe electrod;
$q=i\cdot t$ — cantitatea de electricitate care traversează soluția de electrolit;
i — intensitatea curentului;
t — durata electrolizei;
k — coeficientul de proporționalitate, numit echivalent electrochimic; reprezintă cantitatea de substanță depusă pe electrod la trecerea unității de cantitate de electricitate: $q=1$ Coulomb.

Pentru a exemplifica cele expuse anterior, considerăm N numărul de ioni care în timpul t s-au descărcat pe catod formînd un depozit metalic de masă m. Dacă a reprezintă masa exprimată în grame a unui atom de hidrogen, iar M masa atomică relativă a metalului ai cărui ioni de valență z se depun pe catod, se poate scrie:

$m=N\cdot M\cdot a$ reprezintă cantitatea de substanță depusă;
$q=N\cdot z\cdot e$ — cantitatea de electricitate care a traversat electrolitul.

Dar $m=kq$, iar $q=i\cdot t$, deci relația de mai sus se poate scrie:

$$N\cdot M\cdot a=k\cdot N\cdot z\cdot e$$

de unde:

$$k=\frac{M\cdot a}{z\cdot e}$$

sau

$$m=\frac{M\cdot a}{z\cdot e}\,q=\frac{M}{z}:\frac{a}{e}\cdot i\cdot t$$

unde: m, M, z, a, q, i, t au semnificațiile arătate mai înainte, $e=1{,}6\cdot 10^{-19}$ C este sarcina elementară.

Raportul $\frac{M}{z}$, reprezentînd masa atomică relativă supra valență se numește *echivalent chimic*.

Mărimea a reprezintă masa în grame a atomului de hidrogen și are valoarea raportului dintre masa unui atom-gram de hidrogen și

numărul de atomi de hidrogen conţinuţi într-un atom-gram (numărul lui Avogadro $\mathfrak{N}$6,03·10[23]), adică:

$$a=\frac{1}{6{,}03\cdot 10^{23}}$$

Introducind valorile lui a şi e în ultima relaţie se obţine:

$$m=\frac{M}{z}\cdot\frac{1}{6{,}03\cdot 10^{23}\cdot 1{,}6\cdot 10^{-19}}\cdot i\cdot t=\frac{M}{z}\cdot\frac{i\cdot t}{96\,500}$$

Produsul $\mathfrak{N}\cdot e$=96 500 C reprezintă cantitatea de electricitate care traversează electrolitul pentru a depune cantitatea de substanţă egală cu un echivalent chimic:

Într-adevăr, dacă se depune pe electrod o cantitate de substanţă $m=\frac{M}{z}$ (q), din relaţie de mai sus rezultă
q=96 500 C care se numeşte numărul lui Faraday şi se notează cu F. Deci:

$$m=\frac{M\cdot i\cdot t}{zF}$$

Relaţiile stabilite mai sus definesc legile cantitative ale electrolizei, legi descoperite pe cale experimentală încă în anul 1833 de către Michael Faraday.

Aceste legi, numite *legile lui Faraday*, legi ce leagă cantităţile de substanţă descărcată la electrozi de cantitatea de electricitate ce traversează soluţia, sînt formulate astfel:

a) Masa unui element dat descărcată la un electrod în timpul unei electrolize este direct proporţională cu cantitatea de electricitate care traversează electrolitul şi se exprimă astfel:

$$m=kq$$

b) Masele diferitelor elemente descărcate de aceeaşi cantitate de electricitate sînt proporţionale cu echivalentul-gram al acestor elemente, deci:

$$q=\text{const.};$$

iar

$$m=\text{const.}\ \frac{M}{z}\cdot$$

(Echivalentul gram este masa atomică a elementului exprimată în grame, împărţită la numărul de sarcini ale ionului ce se descarcă pe electrod; are aceeaşai mărime ca şi echivalentul chimic.)

Pe baza relațiilor care exprimă legile lui Faraday se poate calcula cantitatea de substanță ce trebuie să se descarce la electrod, în funcție de cantitatea de electricitate consumată.

În procesele de electrod pot avea însă loc și reacții secundare. Astfel, în cazul depunerii electrolitice a metalelor, concomitent cu depunerea metalului poate avea loc descărcarea ionului de hidrogen sau se pot descărca și alți ioni metalici existenți în soluție. În acest caz, calculul cu ajutorul legii lui Faraday a cantității de metal depus, pe cantitatea de electricitate consumată, nu mai corespunde. De aceea este necesar să se introducă și noțiunea de randament, definită ca măsură a abaterii aparente de la legea lui Faraday. Exprimarea randamentului se poate face în două feluri:

$$\eta_c = \frac{q_t}{q_p} \quad \text{sau} \quad \eta_c = \frac{m_p}{m_t}$$

unde: η_c este randamentul de curent;

q_t — cantitatea de electricitate teoretic necesară pentru depunerea unei anumite cantități de substanță, conform legii lui Faraday;

q_p — cantitatea de electricitate practic consumată;

m_p — cantitatea de substanță practic depusă;

m_t — cantitatea de substanță care trebuie teoretic să se depună pentru cantitatea de electricitate consumată practic.

O valoare mică a randamentului de curent indică procese secundare la electrod. Întrucît în proces se consumă energie electrică, în continuare se vor stabili consumurile specifice de energie electrică, exprimate prin randamentul de energie:

$$\eta_e = \frac{W_t}{W_p} = \frac{E_t q_t}{E_p q_p} = \frac{E_t}{E_p}$$

unde: η_e este randamentul de energie;

W_t — cantitatea de energie teoretic necesară;

W_p — cantitatea de energie practic consumată;

E_t — tensiunea de electroliză teoretic necesară;

E_p — tensiunea de electroliză necesară la electrozi pentru ca procesul de electroliză să aibă loc.

Din această relație se observă că chiar în absența unor reacții secundare, adică la un randament de curent maxim ($\eta_c=1$), randamentul de energie poate avea valori mici, în funcție de raportul E_t/E_p. Acest raport se depărtează de unitate, cu atît mai mult cu cît în sistem apar căderi de tensiune și supratensiuni, fenomene ce vor fi tratate mai departe.

I.1.5. Conductibilitatea electrolitică

Experimental se poate constata uşor că soluţiile de electroliţi conduc curentul electric, chiar fără să aibă loc electroliza. De exemplu, dacă într-un vas care conţine o soluţie oarecare de electrolit se introduc doi electrozi de platină şi se aplică o diferenţă de tensiune de la o sursă de curent alternativ, de frecvenţă suficient de înaltă ca procesul de electroliză să nu aibă loc, cu ajutorul unui ampermetru intercalat în serie se poate constata că în circuit circulă curent. Prin urmare, din punct de vedere electric, soluţia de electrolit se comportă ca un conductor. În consecinţă se poate aplica legea lui Ohm:

$$U = RI \quad \text{sau} \quad R = \frac{U}{I}$$

Dacă soluţia de electrolit conţine ioni diferiţi (mai multe săruri dizolvate) se poate considera că există o repartiţie a curentului pe mai mulţi conductori legaţi în paralel şi implicit o scădere corespunzătoare a rezistenţei totale a soluţiei. În acest mod se explică folosirea unor electroliţi în băile de electroliză, electroliţi ai căror ioni nu se descarcă pe electrozi, dar contribuie la micşorarea rezistenţei şi implicit la scăderea consumului de energie electrică.

În continuare se pot defini:

$$C = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \quad \text{şi} \quad C = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{s}{l} = \lambda \cdot \frac{s}{l}$$

unde: C este conductanţa soluţiei de electrolit, Ω^{-1};
- ρ — rezistivitatea;
- l — distanţa între electrozi;
- s — suprafaţa electrozilor;
- λ — conductivitatea soluţiei, mho·cm.

Pentru compararea electroliţilor între ei se defineşte conductivitatea echivalentă Λ ca fiind:

$\Lambda = 1\,000\ \frac{\lambda}{c}$, unde c reprezintă numărul de echivalenţi-gram de electrolit într-un litru de soluţie.

I.2. Potenţiale de electrod

I.2.1. Diferenţa de potenţial metal-soluţie

La cufundarea unei lame de metal într-o soluţie care conţine ioni ai acestuia, o parte din ionii superficiali ai reţelei cristaline a metalului trec în soluţie sau, dimpotrivă, o parte din ionii metalici din

soluţie trec pe suprafaţa metalului. (De subliniat că şi într-un caz şi în celălalt, trec dintr-o fază în cealaltă numai ioni pozitivi metalici şi nu electronii.) Acest fapt conduce la dezechilibrarea sarcinilor electrice. În primul caz, în metal se va acumula un exces de electroni, implicit va apare un cîmp electric care va acţiona asupra ionilor din soluţie, atrăgînd ionii pozitivi şi respingîndu-i pe cei negativi. Se va forma astfel un strat dublu electric care, în ultimă instanţă, poate fi asemuit unui condensator, între armăturile căruia va exista o diferenţă de potenţial.

În cazul în care ionii metalici din soluţie trec pe suprafaţa metalică, se va produce aici o acumulare de sarcini electrice pozitive şi cîmpul electric care apare va acţiona asupra ionilor din soluţie atrăgînd ionii cu sarcină electrică negativă şi respingînd pe cei cu sarcină pozitivă (fig. 7).

Pe măsură ce ionii metalici trec dintr-o fază în cealaltă, cîmpul electric se intensifică şi se opune acestei treceri. Se ajunge astfel la o stare de echilibru, cînd cantitativ nu se mai produce un transfer de masă dintr-o fază în cealaltă. În acest caz, echilibrul este un echilibru dinamic, deoarece ionii continuă să treacă din metal în soluţie şi din soluţie pe metal, dar în cantităţi echivalente. Cantitatea de electricitate care participă în unitatea de timp la acest proces se numeşte *curent de schimb* şi se notează cu I_0.

Curentul de schimb este generat de diferenţa de potenţial care a apărut între metal şi soluţie, numită diferenţă de potenţial metal-soluţie sau simplu potenţial de electrod.

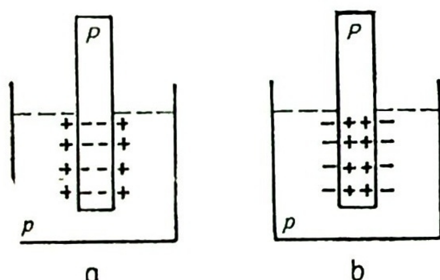


Fig. 7. Schema stratului dublu electric la cufundarea unui metal în soluţia ionilor săi:
a — P>p; *b* — P< p.

I.2.2. Exprimarea potenţialului de electrod

Relaţia care exprimă valoarea potenţialului de electrod, cunoscută sub numele de relaţia lui Nernst, poate fi obţinută pe cale termodinamică. Mai simplu se obţine însă, prin explicitarea mecanismului de formare a stratului dublu electric.

Ionilor metalici din soluţiile diluate li se pot atribui tot atîtea grade de libertate ca în cazul unui gaz ideal. Se poate, deci, modela situaţia la interfaţa electrod-soluţie, prin molecule de gaz care, la ni-

velul interferenței ar trece de la presiunea P (considerată presiunea ionilor metalici în interiorul metalului) la presiunea p (presiunea ionilor în soluție). Trecerea ionilor din metal în soluție, în ipoteza că $P > p$, se face cu comunicare de energie ionului și procesul decurge spontan. Pe măsură ce ionii trec în soluție, bariera electrică datorită negativării electrodului crește, iar la un moment dat, energia cîștigată prin trecerea de la presiunea mai mare P, la presiunea mai mică p, este contracarată de energia cheltuită pentru traversarea cîmpului electric.

La echilibru, energiile puse în joc devin egale. Însumînd pentru un mol de substanță ce trece din metal în soluție, egalitatea se păstrează, adică, lucrul mecanic împotriva forțelor electrice trebuie să fie egal cu lucrul implicat de variația de presiune pentru molul care trece în soluție:

$$W_e \rightleftarrows W\Delta_p$$

Lucrul electric W_e pentru un ion-gram de ioni cu valența z este:

$$W_e = \varepsilon\, z\, e\mathfrak{N} = \varepsilon\, z\, F$$

unde: ε este potențialul de electrod;
F — numărul lui Faraday.

$W\Delta_p$ se obține prin integrarea lucrului elementar la variația de presiune dP:

$$\int \mathrm{d}W_{\Delta P} = \int V\mathrm{d}P$$

Dar s-a considerat că ionii din soluție se comportă ca un gaz ideal; pentru 1 mol de substanță se poate scrie:

$$PV = RT$$

de unde:

$$V = \frac{RT}{P}$$

Integrînd de la presiunea P în metal, la presiunea p, în soluție, se obține:

$$\int \mathrm{d}W_{\Delta P} = \int_P^p RT\,\frac{\mathrm{d}p}{p} = RT\int_P^p \frac{\mathrm{d}P}{P} = RT\,\ln\frac{p}{P}$$

La echilibru relația se poate scrie:

$$\varepsilon zF = +RT\ln\frac{p}{P} = -RT\ln\frac{P}{p}$$

de unde:

$$\varepsilon = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{p}$$

Intrucît p reprezintă presiunea osmotică a ionilor metalici din soluție, aceasta este proporțională cu concentrația și se poate scrie; $p=kc$. Înlocuind p în relația anterioară se obține:

$$\varepsilon = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{k \cdot c} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{k} + \frac{RT}{zF} \ln c$$

Cînd concentrația ionilor în soluție este normală ($c=1$) termenul al doilea din membrul doi al ecuației se anulează și valoarea potențialului de electrod devine:

$$\varepsilon = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{k} = \varepsilon^{\circ}$$

Acest potențial se numește potențial normal de electrod și se notează cu ε°. Introducînd în expresia generală a potențialului de electrod, se obține:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln c$$

Pentru un electrod la care are loc schimb de anioni, expresia finală, dedusă în același mod, este:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln c$$

Dacă în relația generală a potențialului de electrod se introduc valorile constantelor $R=8{,}316$ V·C și $F=96\,490$ C și se trece la logaritmi zecimali se obține:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{0{,}0002T}{z} \lg c$$

La temperatura standard de 25°C, $T=273+25=298$, expresia devine:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{0{,}059}{z} \lg c$$

În mod analog, relația pentru un electrod cu anioni este:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{0{,}059}{z} \lg c$$

(Despre variația potențialului de electrod în funcție de concentrația ionilor în soluție se va vorbi la polarizație.)

I.2.3. Măsurarea potenţialului de electrod

Determinarea valorilor absolute ale potenţialelor de electrod ar fi posibilă dacă s-ar dispune de un electrod de comparaţie cu potenţial zero. Cum însă, asemenea electrod nu există, în mod convenţional s-a ales ca electrod de potenţial zero *electrodul de hidrogen*. Acest electrod este format dintr-o lamă de platină platinată, introdusă într-o soluţie de acid clorhidric de concentraţie normală (1 N) şi saturată prin barbotare continuă cu hidrogen gazos (fig. 8). Lama de platină serveşte numai ca suport pentru hidrogenul gazos. Concentraţia ionilor de hidrogen şi presiunea acestora este egală cu unitatea. Reacţia de electrod la echilibru este:

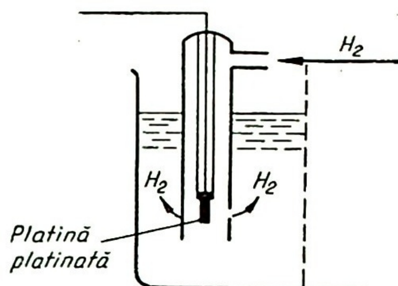
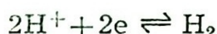


Fig. 8. Schema electrodului de hidrogen.


$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$$

Ţinînd seama că potenţialul acestui electrod se consideră egal cu zero, tensiunea electromotoare (t.e.m.) măsurată între acest electrod şi oricare alt electrod va fi echivalentă cu potenţialul electrodului respectiv.

Folosirea curentă a electrodului de hidrogen ca electrod de comparaţie este greoaie. Din acest considerent, în practică se foloseşte mai frecvent ca electrod de comparaţie electrodul de calomel sau electrodul de clorură de argint ale căror potenţiale au fost stabilite în raport cu electrodul de hidrogen. Aceşti electrozi sînt reversibili în raport cu anionul Cl^-.

Electrodul de calomel este format din mercur în contact cu o soluţie de clorură de potasiu saturată cu calomel. Potenţialul electrodului de calomel depinde de concentraţia ionilor de clor, respectiv concentraţia clorurii de potasiu. De obicei se folosesc trei concentraţii ale acesteia: 0,1 N; 1,0 N şi saturată. Potenţialele acestor electrozi de comparaţie faţă de electrodul normal de hidrogen, la temperatura de 25°C sînt următoarele:

Electrodul		*Potenţialul, V*
Hg, Hg_2Cl_2 (solidă), KCl	0,1 N	0,3338
Hg, Hg_2Cl_2 (solidă), KCl	1,0 N	0,2800
Hg, Hg_2Cl_2 (solidă), KCl	saturată	0,2415

Construcţia electrodului de calomel este prezentată în fig. 9. Pentru ca rezultatele măsurătorilor cu electrodul de calomel să fie reproductibile, la construcţia lui trebuie să se folosească substanţe pure.

O utilizare largă are şi electrodul de clorură de argint, format dintr-o lamă de argint acoperită cu clorură de argint, în contact cu

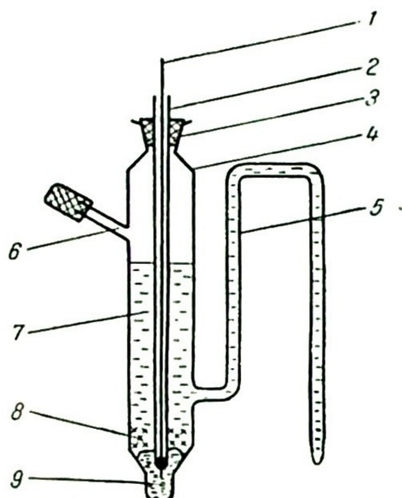


Fig. 9. Schema electrodului de calomel:

1 — fir de platină; 2 — tub de sticlă; 3 — dop; 4 — vas de sticlă; 5 — sifon; 6 — braţ de umplere; 7 — soluţie de KCl; 8 — calomel; 9 — mercur.

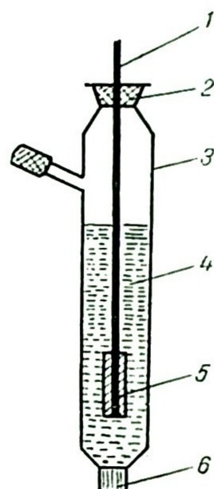


Fig. 10. Schema electrodului de clorură de argint:

1 — fir de argint; 2 — dop; 3 — vas de sticlă; 4 — soluţie de KCl; 5 — clorură de argint; 6 — sticlă poroasă.

o soluţie de clorură de potasiu (fig. 10). Potenţialul acestui electrod faţă de electrodul normal de hidrogen este 0,2224 V.

Măsurarea tensiunii electromotoare între electrodul de studiat şi electrodul de comparaţie nu se poate face cu un voltmetru obişnuit, decît cu o precizie foarte redusă, deoarece în timpul măsurării, prin circuit trece un curent relativ mare (de ordinul a 10^{-3} A). Trecerea curentului este însoţită de fenomene care modifică valoarea potenţialului de electrod, au loc căderi ohmice etc., de aceea valoarea măsurată va fi mai mică decît cea reală. Prin urmare, este important ca în timpul măsurării curentul să fie cît mai mic posibil. Din acest motiv, pentru realizarea măsurării exacte a t.e.m. nu sînt indicate aparate cu citire directă a tensiunii. Se foloseşte metoda compensa-

ției a lui Poggendorf. În timpul măsurării prin această metodă, prin circuit nu trece nici un curent. Schema de principiu a punții de măsurare este prezentată în fig. 11. La capetele firului calibrat AB, cu rezistență electrică mare, este conectat un acumulator C. Firul potențiometric este întins pe o riglă gradată. Cu ajutorul cursorului D se poate stabili un contact mobil cu oricare porțiune a firului. Este important ca acumulatorul să aibă o t.e.m. superioară celei care apare între electrodul de măsurat și electrodul de comparație (elementul X). Cu ajutorul cursorului mobil D se face compensarea elementului X față de acumulator (prin galvanometru nu trece curent), apoi se procedează în același mod, introducînd în circuit, în locul elementului X, un element N, a cărui t.e.m. este cunoscută.

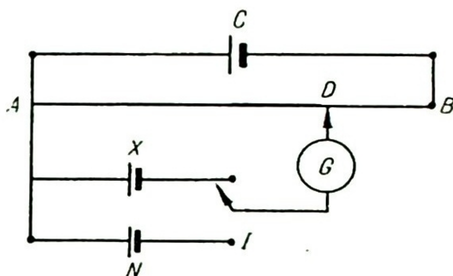


Fig. 11. Schema de principiu pentru măsurarea t.e.m. prin metoda compensației.

Se obține:

$$\frac{E_X}{E_N} = \frac{AD}{AD'}, \quad \text{de unde} \quad E_X = \frac{AD}{AD'} E_N$$

unde: E_X este tensiunea electromotoare a elementului X format din electrodul de măsurat și electrodul de comparație;

E_N — t.e.m. a elementului cunoscut (elementul normal Weston, despre care se va vorbi mai departe);

AD și AD' sînt gradațiile pe rigla pe care este întins firul calibrat, în pozițiile de compensare a elementului X și respectiv N.

Dacă firul AB este întins pe o riglă de 1 m divizată în milimetri, iar acumulatorul C are 2 V, precizia corespunde la 2 mV sau, apreciind jumătate de milimetru, precizia punții este de 1 mV. Pentru măsurători mai exacte, în locul sîrmei se pot folosi cutii de rezistențe.

S-a considerat că elementul cu t.e.m. cunoscută N este elementul normal Weston. Acest element, cu t.e.m. E_s=1,0183 V la 20°C, se numește *pilă etalon* și se caracterizează printr-o mare constanță în timp a t.e.m. și o bună reproductibilitate. Este format dintr-un electrod de amalgam de cadmiu (12,5% cadmiu) în contact cu o soluție saturată de sulfat de cadmiu și un al doilea electrod format din

mercur și sulfat de mercur (mercuros) solid, în contact cu aceeași soluție saturată de sulfat de cadmiu. În fig. 12 este prezentată construcția unui element normal Weston.

Prin metoda descrisă se determină, așa cum s-a arătat, t.e.m. a pilei formată din electrodul al cărui potențial trebuie măsurat și electrodul de comparație. Se știe că t.e.m. a unei pile poate fi reprezentată ca suma algebrică a potențialelor separate de electrod:

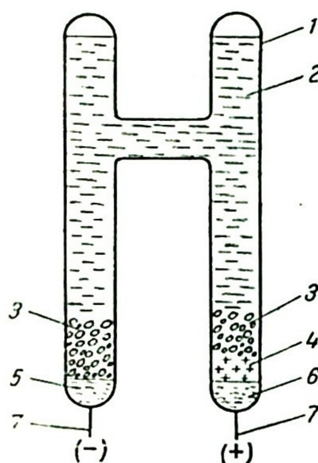


Fig. 12. Schema elementului normal Weston:

1 — vas de sticlă; 2 — soluție de sulfat de cadmiu; 3 — cristale de sulfat de cadmiu; 4 — sulfat de mercur; 5 — amalgam de cadmiu; 6 mercur; 7 — fir de platină.

$$E = \varepsilon_a - \varepsilon_c$$

unde: E este t.e.m. a pilei:

ε_a — potențialul electrodului pozitiv;

ε_c — potențialul electrodului negativ.

În cazul cînd s-a folosit ca electrod de comparație electrodul de hidrogen, al cărui potențial, prin convenție, este zero, ($\varepsilon_H = 0$), t.e.m. măsurată va fi chiar potențialul electrodului în studiu, avînd semnul plus sau minus, după cum în ansamblul elementului pe care l-a format împreună cu electrodul de hidrogen a fost electrod pozitiv sau negativ. De exemplu electrodul Cu/Cu^{2+}, format din cupru și ionii săi în soluție, avînd concentraația 1 N, asociat cu electrodul de hidrogen, va constituie electrodul pozitiv și t.e.m. măsurată $E_X = 0{,}34$ V, va constitui chiar potențialul normal al electrodului Cu/Cu^{2+}, deoarece:

$$\varepsilon_a = E + \varepsilon_H = +0{,}34 + 0 = +0{,}34 \text{ V}.$$

Dacă în locul electrodului de Cu/Cu^{2+} se va măsura potențialul electrodului Ni/Ni^{2+}, acest electrod va fi electrodul negativ al elementului format cu electrodul de hidrogen. În acest caz potențialul de electrod este:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_a - E_X = 0 - 0{,}23 = -0{,}23 \text{ V}.$$

Faptul că în elementele formate de electrodul de hidrogen cu metale, uneori este electrod pozitiv, alteori electrod negativ, este o dovadă că potențialul real al electrodului de hidrogen nu este zero,

ci are o valoare față de care unele metale au potențialul de electrod mai electropozitiv, altele mai electronegativ.

Pentru a preciza locul pe care un metal îl ocupă față de altul, din punct de vedere al potențialului de electrod, s-a alcătuit scara potențialelor normale, adică a potențialului de electrod. În tabelul 1 se dau valorile potențialelor normale, la 25°C.

Tabelul 1

Potențialele normale ale unor metale în raport cu electrodul standard de hidrogen

Metalul	Potențialul, V	Metalul	Potențialul, V
Li/Li^+	−3,045	$H_2/2H^+$	0,000
K/K^+	−2,925	Sb/Sb^{3+}	+0,2
Rb/Rb^+	−2,925	Bi/Bi^{3+}	+0,2
Cs/Cs^+	−2,922	Cu/Cu^{2+}	+0,345
Ca/Ca^{2+}	−2,87	$2Hg/Hg^{2+}$	+0,798
Na/Na^+	−2,713	Ag/Ag^+	+0,799
Mg/Mg^{2+}	−2,38	Hg/Hg^{2+}	+0,854
Al/Al^{3+}	−1,66	$2Br^-/Br_2$	+1,066
Zn/Zn^{2+}	−0,762	$2Cl^-/Cl_2$	+1,358
Fe/Fe^{2+}	−0,440	Au/Au^+	+1,7
Cd/Cd^{2+}	−0,402	$2F^-/F_2$	+2,87
Co/Co^{3+}	−0,27		
Ni/Ni^{2+}	−0,23		
Sn/Sn^{2+}	−0,140		
Pb/Pb^{2+}	−0,126		

În practică, în locul electrodului de hidrogen, greu de manipulat, se folosește frecvent electrodul de calomel. În acest caz valorile obținute prin măsurare se recalculează în raport cu electrodul normal de hidrogen:

$$\varepsilon = \varepsilon_{cal} \pm E$$

unde: ε este potențialul electrodului măsurat față de electrodul normal de hidrogen;

ε_{cal} — potențialul electrodului de calomel față de potențialul electrodului normal de hidrogen;

E — t.e.m. măsurată.

Pentru elementele de deasupra hidrogenului în scara potențialelor normale, se ia semnul minus, iar pentru cele de sub hidrogen, semnul plus.

I.3.1. Tensiunea de descompunere electrolitică

În paragraful anterior au fost prezentate fenomene care apar la interfaţa electrod-electrolit la echilibru, adică atunci cînd celula de electroliză nu este supusă acţiunii unui cîmp electric exterior. În aceste condiţii prin celulă nu trece curent electric.

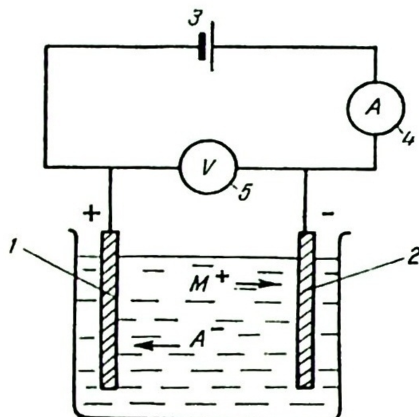


Fig. 13. Schema celulei de electroliză:
1 — anod; *2* — catod; *3* — sursă de curent continuu; *4* — ampermetru; *5* — voltmetru.

Dacă se consideră o celulă de electroliză în care se găseşte o soluţie a substanţei MA, disociată în ioni M^+ şi A^- şi doi electrozi *1* şi *2* (fig. 13) cărora li se aplică o tensiune U, de la o sursă exterioară de curent continuu, prin celulă va trece curent. La electrozi au loc reacţiile de descărcare a ionilor: $M^+ + e = M$ la catod şi $A^- - e = A$ la anod. Tensiunea la care are loc procesul de descompunere a substanţei MA în elementele M şi A se numeşte *tensiune de descompunere electrolitică*.

Tensiunea de descompunere se poate exprima prin relaţia:

$$U = \varepsilon_a - \varepsilon_c$$

unde: U este tensiunea de descompunere electrolitică;
ε_a — potenţialul anodic la care are loc descărcarea anionilor pe electrod;
ε_c — potenţialul catodic la care are loc descărcarea cationilor.

I.3.2. Polarizare electrolitică

Trecerea curentului prin limita de separare electrod-electrolit este însoţită de o schimbare a valorii potenţialului de electrod faţă de valoarea de echilibru. Se notează cu ε_e potenţialul de echilibru şi cu ε_d potenţialul de descărcare. Se defineşte polarizare electrolitică diferenţa între potenţialul de descărcare al ionilor şi potenţialul de echilibru:

$$\eta = \varepsilon_d - \varepsilon_e$$

sau, scriind valoarea polarizării separat pentru catod și anod, rezultă:

$$\eta=\varepsilon_{ad}-\varepsilon_{ae}-(\varepsilon_{ca}-\varepsilon_{ce})=\varepsilon_{ad}-\varepsilon_{cd}-(\varepsilon_{ae}-\varepsilon_{ce})=U-E$$

de unde:

$$U=E+\eta$$

în care indicii *a* și *c* reprezintă anod și respectiv catod, *U* tensiunea aplicată la electrozi, *E*, t.e.m. între cei doi electrozi la echilibru.

Pentru explicitarea cauzelor polarizării electrodice, se consideră procesele în succesiunea lor, în cazul electrodepunerii unui ion metalic M^{z+}. Principalele faze ale proceselor catodice, prezentate schematic în fig. 14 sînt:

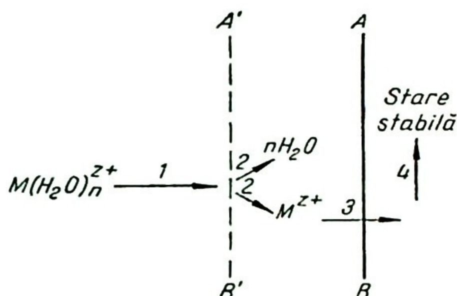


Fig. 14. Schema procesului de descărcare a unui ion metalic.

1 — Transportul ionilor din soluție spre suprafața electrodului;

2 — Deshidratarea ionilor sau desfacerea ionilor complecși;

3 — Neutralizarea (descărcarea) pe suprafața electrodului;

4 — Trecerea atomilor, rezultați prin descărcare pe electrod, în rețeaua cristalină metalică (în cazul descărcării altor ioni, trecerea atomilor formați, sub formă de molecule etc.).

În fig. 14, linia *AB* reprezintă suprafața electrodului. iar linia *A'B'* limita stratului din imediata vecinătate a electrodului (pelicula catodică, în cazul considerat). În continuare se examinează mai detailat fiecare etapă amintită mai sus. Astfel, în etapa *1*, ionii din imediata vecinătate a catodului se descarcă, deci din pelicula catodică dispar ionii M^{z+}. Sub influența cîmpului electric, prin migrare vin alți ioni din interiorul soluției. Dacă viteza de descărcare a ionilor pe electrod este mai mare decît viteza lor de migrare, va apare un gradient de concentrație între concentrația ionilor în pelicula catodică și restul soluției. Acest fapt determină mișcarea ionilor din soluție spre electrod prin difuziune.

Scăderea concentrației ionilor metalici în pelicula catodică, datorită trecerii curentului, duce la schimbarea valorii potențialului de electrod și apare ceea ce se numește *polarizarea de concentrație.*

Dacă, sub acțiunea curentului, anodul trece în soluție tot sub formă de M^{z+}, pelicula anodică se va îmbogăți în ioni metalici față de restul soluției. Luînd în considerație concentrațiile ionilor din pe-

licula catodică şi pelicula anodică, datorită polarizării de concentrație apare o t.e.m. care se poate exprima prin relația:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

Această t.e.m. se opune trecerii curentului, se datorește polarizării de concentrație și se numește *tensiune contraelectromotoare*. Polarizarea de concentrație poate fi micșorată prin agitarea soluției (aducerea ionilor în pelicula electrodică prin convecție) sau circulînd soluția de electrolit prin celula de electroliză. Prin acești doi factori se reîmprospătează soluția din vecinătatea electrozilor. Oricît de puternică ar fi agitarea, pe fața electrodului egalizarea concentrației se poate face numai prin difuziune. Prin urmare, toți factorii care măresc viteza de difuziune contribuie la depolarizare. Dintre acești factori, un rol important îl au temperatura și concentrația electrolitului. Ridicarea temperaturii și creșterea concentrației electrolitului au ca efect micșorarea polarizării de concentrație.

Etapele *2, 3* și *4* se desfășoară la suprafața electrodului. Viteza de desfășurare a acestor etape și energiile pe care le implică depind de natura ionului care se descarcă pe electrod. Deplasarea potențialului de electrod de la valoarea de echilibru datorită uneia din aceste etape se numește *supratensiune*. Supratensiunea, prin urmare, se datorește faptului că procesul de electrod necesită un surplus de energie, fie pentru deshidratarea ionilor, fie pentru trecerea prin bariera de potențial, fie pentru integrarea în rețeaua cristalină. Agitarea soluției nu are nici o influență asupra vitezei acestor procese, ci doar ridicarea temperaturii. Experimental s-a stabilit că depunerea pe catod a ionilor de zinc, mercur, cupru, cadmiu, argint, din soluțiile de săruri simple ale acestor metale are loc cu supratensiune mică, pe cînd depunerea ionilor de nichel, fier, cobalt, hidrogen este însoțită de o supratensiune ridicată. În cadrul etapelor care produc supratensiune, un rol important îl joacă trecerea ionului descărcat pe catod, în rețeaua cristalină, care va fi explicat detaliat în continuare.

I.3.3. Supratensiunea hidrogenului

La depunerea electrolitică a metalelor, în general nu este de dorit ca pe catod să se descarce și hidrogen, pentru că aceasta aduce după sine scăderea randamentului de curent, creșterea valorii *p*H-ului în pelicula catodică, obținerea depozitelor catodice cu incluziuni, cu tensiuni interne, fragile etc. Datorită acestui fapt, nu este lipsit de importanță să se cunoască cum poate fi împiedicată descărcarea io-

nilor de hidrogen pe catod, respectiv cum poate fi mărită supratensiunea hidrogenului.

Tafel a studiat sistematic supratensiunea de descărcare a hidrogenului pe o serie de metale și a dedus o relație empirică ce-i poartă numele:

$$\eta_H = a + b \lg i$$

unde: η_H este supratensiunea hidrogenului;
a — constantă care depinde de natura metalului catod;
b — constantă care pentru soluții apoase are valoarea de aproximativ 0,12 V;
i — densitatea de curent.

(Relația Tafel a fost dedusă și confirmată pe cale termodinamică).

Chiar din relația de mai sus rezultă că supratensiunea hidrogenului pe diferite metale (catod) are valori diferite. În tabelul 2 se dau valorile supratensiunii η_H pe diferite metale.

Tabelul 2

Valorile lui η_H la descărcarea hidrogenului pe diferite metale

Metalul	η_H, V
Platină platinată	0,005
Platină lucioasă	0,08
Aur	0,02
Argint	0,15
Nichel (buretos)	0,05
Nichel (lucios)	0,21
Cupru	0,16
Fier	0,17
Plumb	0,64
Mercur	0,78

Din tabel se observă că supratensiunea hidrogenului pe nichel este mai mică decît potențialul normal al nichelului (v. tabelul 1), ceea ce va face ca odată cu descărcarea ionilor de nichel să se descarce pe catod și ioni de hidrogen. Totuși din relația lui Tafel se observă că supratensiunea hidrogenului crește odată cu mărirea densității de curent, ceea ce face să alegem densități optime pentru fiecare baie de electroliză. În tabelul 3 se dau valorile supratensiunii hidrogenului pe diferite metale la densități de curent între 0 și 150 mA/dm^2.

Datele din tabelul 3 permit să tragem concluzia că acționînd asupra densității de curent la catod în timpul depunerii unui metal, putem împiedica sau frîna descărcarea ionilor de hidrogen.

Tabelul 3

Valorile supratensiunii, η_H, în V, pe diferite metale, la densități diferite de curent și temperatura de 25°C

Metalul (electrod)	Densitatea de curent, A/dm²								
	0	0,01	0,1	0,2	0,5	1	10	50	105
Au	—	0,122	0,241	—	0,332	0,390	0,588	0,770	0,807
Cd	0,466	0,651	0,981	—	1,086	1,134	1,216	1,246	1,257
Cu	—	0,351	—	—	0,548	0,584	0,801	1,186	1,269
Pt (platinată)	0,000	0,0034	0,0154	0,0208	0,0272	0,0300	0,0405	0,0448	0,0495
Pt (lucioasă)	—	—	0,024	0,034	0,051	0,068	0,288	0,573	0,768
Al	—	0,499	0,565	0,625	0,745	0,826	0,996	1,273	1,292
Ag	—	0,2981	0,4751	0,5787	0,6922	0,7618	0,8749	1,0300	1,0841
Sn	0,2411	0,3995	0,8561	0,9469	1,0258	1,0767	1,2230	1,2380	1,2286
Fe	0,2026	0,2183	0,4036	0,4474	0,5424	0,5571	0,8184	1,2561	1,2908
Zn	—	—	0,716	0,726	0,726	0,746	1,064	1,201	1,243
Ni	—	—	0,563	0,663	0,705	0,747	1,048	1,208	1,254
Pb	—	—	0,52	—	1,060	1,090	1,179	1,235	1,290

I.3.4. Descărcarea ionilor la catod

Deoarece pînă acum s-a considerat că soluția de electrolit cuprinde ionii unui singur metal și numai acești ioni iau parte la procesele catodice, în continuare se ia în considerație o soluție care conține ionii mai multor metale. În acest caz, ordinea descărcărilor pe catod va fi determinată de implicațiile de lucru mecanic în cazul fiecărui ion. Ionii a căror descărcare pe catod se face cu consum minim de energie se vor depune primii. Pentru exemplificare se consideră că în soluție se găsesc ionii a trei metale diferite M_1^+, M_2^+ și M_3^+, de concentrații egale.

Conform relației lui Nernst, potențialul de electrod al unui metal, în raport cu ionii săi în soluție, $\varepsilon = -\frac{RT}{zF}\ln\frac{P}{p}$, este cu atît mai electronegativ, cu cît P este mai mare. La deducerea relației integrarea s-a făcut de la P la p, luîndu-se în considerație trecerea ionilor din metal în soluție. Dacă procesul se desfășoară în sens invers, ionii metalici trec din soluție pe metal, integrarea se va face de la p

la P. În acest caz, lucrul de trecere din soluţie pe catod, în cazul celor trei ioni consideraţi, va fi:

$$— \text{ pentru } M_1^+: \int dW_{\Delta P} = \int_p^{P_1} RT \frac{dP_1}{P_1} = RT \ln \frac{P_1}{p}$$

$$— \text{ pentru } M_2^+: \int dW_{\Delta P} = \int_p^{P_2} RT \frac{dP_2}{P_2} = RT \ln \frac{P_2}{p}$$

$$— \text{ pentru } M_3^+: \int dW_{\Delta P} = \int_p^{P_3} RT \frac{dP_3}{P_3} = RT \ln \frac{P_3}{p},$$

întrucît s-a considerat $p_1=p_2=p_3=p$.

Dacă $P_1>P_2>P_3$, din relaţiile date mai înainte rezultă că în acest caz, ionul M_3^+ necesită lucrul cel mai mic pentru trecerea din soluţie pe catod. În acelaşi timp, cu cît P este mai mic, cu atît potenţialul de electrod are o valoare mai puţin negativă. Rezultă că dintr-o soluţie care conţine mai mulţi ioni susceptibili a se descărca la catod, primii care se vor depune vor fi acei ioni al căror potenţial de electrod are o valoare mai pozitivă (mai puţin electronegativă).

Ca exemplu se consideră o soluţie care conţine ioni de cupru, nichel şi zinc, în concentraţii egale cu unitatea ($c=1$ N). Întrucît concentraţia este egală cu unitatea, potenţialele de electrod vor fi chiar potenţialele normale. Din tabelul 1 se ştie că $\varepsilon^\circ Cu^{2+}=+0,34$ V; $\varepsilon^\circ Ni^{2+}=-0,23$ V; $\varepsilon^\circ Zn^{2+}=-0,762$ V. Conform acestor valori, întîi se va depune la catod cuprul, apoi nichelul şi ulterior zincul. Supunînd soluţia la electroliză, se constată că procesul decurge conform celor explicate anterior.

În cazul cînd sînt prezenţi şi ioni de hidrogen, aceştia se vor descărca după metalele cu potenţial de electrod pozitiv (cele care îl urmează în seria potenţialelor normale) şi înaintea metalelor cu potenţial de electrod negativ (cele care îl preced în seria potenţialelor normale).

Întrucît ionii nu se descarcă pe catod la potenţialul de echilibru, ci la o valoare schimbată datorită polarizării electrolitice, acţionînd asupra factorilor care modifică polarizaţia de concentraţie şi supratensiunea, se poate modifica ordinea de descărcare, fapt deosebit de important pentru împiedicarea descărcării sau codescărcării ionilor de hidrogen, precum şi pentru obţinerea aliajelor prin codepunere electrolitică a două sau mai multe metale, aşa cum se va arăta la capitolele respective.

II. Mecanismul formării depunerilor metalice electrolitice și factorii care condiționează depunerile de bună calitate

II.1. Electrocristalizarea

Depunerile metalice obținute prin electroliză au structură cristalină. Întrucît procesul de formare a cristalelor are loc sub acțiunea curentului electric, formarea depunerilor cristaline prin electroliză a primit denumirea de *electrocristalizare*.

Proprietățile fizico-mecanice ale depunerilor metalice depind direct de structura lor cristalină. Datorită acestui fapt, în practică se urmărește obținerea unor depozite metalice cu anumite proprietăți, de aceea trebuie să se lucreze în condiții de electroliză care să ducă la structuri cristaline pentru a conferi depunerii proprietățile dorite. În acest sens, este necesară cunoașterea mecanismului formării depunerilor cristaline, precum și influența factorilor care condiționează obținerea unor structuri corespunzătoare.

Studiul electrocristalizării este dificil și din acest motiv, multă vreme depunerea electrolitică a metalelor s-a bazat pe încercări experimentale, pe date empirice, verificîndu-se în mod practic diferite rețete de băi electrolitice care să ducă la depuneri satisfăcătoare.

În stadiul actual se disting două domenii de investigație:

— studii de cinetică de electrod privind formarea și creșterea cristalelor;

— studii cu caracter morfologic, care urmăresc influența parametrilor de lucru (de electroliză) asupra structurii și formei depunerilor.

II.1.1. Viteza de formare a germenilor, de creștere a cristalelor și influența lor asupra structurii depunerii

Apariția primilor germeni cristalini a fost studiată pentru cazul depunerii electrolitice a argintului din soluții de azotat de argint. S-a ales acest electrolit deoarece din soluții de azotat se formează un număr relativ redus de cristale, ce pot fi numărate.

În urma studiilor efectuate de diverși cercetători, s-a ajuns la constatarea că numărul cristalelor formate, N_c, este legat de densitatea de curent, prin relația:

$$N_c = k \cdot i^n$$

exponentul n poate lua valori de la $n=1$ pentru densități mici de curent pînă la valori $n>2$, la densități mari de curent. Relația arată că numărul cristalelor formate pe unitatea de suprafață crește mult odată cu creșterea densității de curent, dar nu dă nici un indiciu asupra mecanismului formării cristalului.

În ultimii 15 ani s-au obținut unele succese în explicarea mecanismului electrocristalizării cu ajutorul modelelor atomice.

Nu se vor expune aici diferitele teorii prezente în literatura de specialitate, ci se va prezenta mecanismul electrocristalizării într-o formă simplificată. În acest scop se admit următoarele:

1) Descărcarea ionilor și intrarea lor în rețeaua cristalină sînt procese simultane.

2) Catodul are o sarcină electrică cu densitatea sarcinilor negative mai mare la vîrfuri.

3) Germenii de cristalizare apar și dispar continuu; cei care întîmplător au ajuns la o anumită mărime devin stabili și continuă să se dezvolte.

4) Pentru a avea o bună germinație trebuie să existe condiții de formare a cît mai mulți germeni care să depășească mărimea critică și să devină stabili.

Considerațiile de mai sus pot fi explicate astfel:

Sub acțiunea cîmpului electric ionii migrează spre catod, cu viteză direct proporțională cu intensitatea cîmpului și invers proporțională cu viscozitatea soluției și mărimea ionului hidratat. Ajunși la catod, ionii se deshidratează, dacă intensitatea cîmpului este suficient de mare, ajungînd în contact nemijlocit cu suprafața electrodului pe care se mișcă dezordonat, formînd aglomerări (configurații), pînă se realizează „întîmplător“ configurații stabile, ce nu se mai desfac, sau se atașează la configurații stabile deja existente, completîndu-le. Cînd ionii reușesc să formeze configurații stabile, se realizează de fapt anumite poziții relative, corespunzătoare structurii cristaline a metalului, care constituie germenele de cristalizare. Pe acest germene se vor depune alți ioni metalici în continuare, completînd structura cristalină și contribuind astfel la creșterea cristalului. De aici rezultă că depunerea ionilor la catod se poate face, fie prin constituire de germeni cristalini, fie prin completarea structurii cristaline a germenilor existenți.

Acest aspect al formării depunerilor metalice este foarte important pentru galvanoplastie, unde, obţinerea unor depuneri de bună calitate implică o germinaţie bună, adică o structură microcristalină cît mai fină şi mai omogenă. De aceea, pentru a obţine asemenea depuneri trebuie să existe posibilitatea de formare a germenilor cristalini pe întreaga suprafaţă a catodului (în orice punct al suprafeţei). Această probabilitate va exista numai în condiţiile existenţei pe suprafaţa electrodică a unui număr suficient de mare de ioni metalici deshidrataţi şi neincluşi în reţeaua cristalină. Numai în acest caz probabilitatea întîlnirii lor în poziţii relativ corespunzătoare reţelei cristaline a metalului, va fi mare.

Într-adevăr, în cazul metalelor care se depun electrolitic cu supratensiune mare, fier, nichel, cobalt, depunerile formate sînt microcristaline. Supratensiunea este, în ultimă instanţă, o măsură a dificultăţii intrării ionilor metalului respectiv în reţeaua cristalină. Datorită acestei dificultăţi se întîrzie înglobarea lor în reţea, creindu-se astfel posibilitatea constituirii de germeni.

În cazul metalelor care se depun fără supratensiune, sau cu supratensiune mică, depunerile obţinute constau din cristale mari. Faptul se datoreşte uşurinţei ionilor de a se îngloba în reţeaua cristalină a germenilor existenţi, fără a se realiza configuraţii care să poată constitui noi germeni de cristalizare.

De fapt este vorba de viteza cu care decurge procesul de germinaţie şi viteza cu care se produce creşterea germenilor existenţi. În cazul în care viteza de creştere a cristalelor este mult mai mare decît cea a formării de germeni cristalini, depozite constituite din cristale separate (mari). Asemenea depozite se formează în cazul depunerii argintului, plumbului, staniului etc., din soluţii de săruri simple. Se pot obţine depozite compacte, microcristaline şi în cazul acestor metale, dar supunînd la electroliză, nu săruri simple, ci săruri complexe. În acest caz, ionii complecşi existenţi în soluţie implică supratensiuni de descărcare pe catod, deci formarea depunerilor microcristaline.

Prin folosirea sărurilor complexe s-a realizat de fapt o egalizare a vitezelor de germinaţie şi creşterea cristalelor.

Sînt, însă, metale în soluţii de săruri simple la care vitezele de germinaţie şi de creştere a cristalelor sînt apropiate. În acest sens, se pot cita: cuprul, zincul, nichelul, cobaltul, fierul care dau depuneri compacte la electroliza soluţiilor sărurilor lor simple.

Cînd viteza de formare a germenilor este mult mai mare decît viteza de creştere a cristalelor, se formează depuneri pulverulente. Aceste situaţii se pot crea numai prin acţiunea parametrilor de lucru, în primul rînd prin creşterea mare a densităţii de curent (vezi para-

graful următor). Formarea unor asemenea depuneri este posibilă în cazul oricărui metal, cînd se depășește o anumită limită a valorii densității de curent, limită specifică metalului și electrolitului.

II.2. Factorii care influențează calitatea depunerilor

În general, depunerile cu structură fină și compactă sînt calitativ superioare. S-a arătat că unele metale au tendința de a forma depuneri mai compacte, altele mai puțin compacte sau depuneri de cristale izolate. În afară de această tendință, ce ține de natura metalului, forma depunerii metalice este influențată direct de diferiții parametri de lucru. În continuare se va arăta rolul principalilor factori care afectează structura depunerilor.

II.2.1. Densitatea de curent

Exprimată prin raportul între intensitatea curentului de electroliză și suprafața electrodului — în speță suprafața catodului — reprezintă în fapt viteza de depunere a ionilor metalici. Este evident că cu cît această viteză va fi mai mare, cu atît este mai pronunțată sărăcirea peliculei catodice în ioni ai metalului ce se depune.

Dacă considerăm C_0 concentrația inițială a ionilor metalici în întregul volum al soluției de electrolit, inclusiv în pelicula catodică, ca urmare a procesului de electroliză concentrația lor în pelicula catodică scade de la C_0 la C. Fie $\Delta C = C_0 - C$ această scădere a concentrației care va schimba și potențialul de electrod, deoarece valoarea lui este influențată direct de concentrația ionilor:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{zF} \ln C_0 - \frac{RT}{zF} \ln \Delta C$$

unde C reprezintă concentrația ionilor în soluția de electrolit.

De asemenea se observă că cu cît crește ΔC, potențialul de electrod este deplasat spre valori negative. În acest fel se ajunge la un potențial al catodului la care devine posibilă formarea de noi germeni cristalini pe întreaga suprafață a electrodului.

Pentru a înțelege mai ușor se ia în considerație formarea unui germene cristalin. Lucrînd cu densitate mare de curent, în jurul acestui germene concentrația ionilor metalici scade mult. În consecință, potențialul cristalului în creștere este deplasat spre valori negative față de potențialul de echilibru. Această deplasare duce, însă, la deplasarea potențialului întregii suprafețe a catodului. După un timp,

catodul capătă un astfel de potențial încît devine posibilă formarea unor noi germeni, pe acele porțiuni pe care înainte nu se descărcau ioni, încît aceștia se găsesc în cantitate suficientă pentru a se constitui în configurații stabile. În momentul următor, situația se repetă în alt punct al suprafeței, încît practic, se formează mereu noi germeni cristalini, pe întreaga suprafață catodică.

Rezultă evident că pentru obținerea unor depuneri fin cristalizate, se recomandă să se lucreze cu densitate mare de curent pe catod.

Totuși, mărirea densității de curent, în timpul electrolizei, se poate face numai pînă la o anumită limită, caracteristică pentru fiecare caz în parte. Limita este impusă de posibilitatea aducerii de noi ioni metalici din soluție la catod. După atingerea acestei limite, deplasarea în continuare a potențialului duce la descărcarea altor ioni, în special a ionilor de hidrogen. Ca urmare, *p*H-ul soluției în pelicula catodică crește, apare posibilitatea formării de compuși greu solubili (bazici), depozitul devine spongios, cu ocluziuni etc. La densități de curent și mai ridicate, viteza de formare a germenilor cristalini crește atît de mult, încît microcristalele nu mai au timp să se unească și depunerea devine pulverulentă.

Limita densității de curent critice poate fi, însă, deplasată prin acțiunea altor factori, care să faciliteze aducerea de noi ioni metalici din soluție la catod, factori cum sînt în primul rînd agitarea soluției și temperatura.

II.2.2. Agitarea soluției

Rolul esențial al agitării soluției de electrolit este acela de a favoriza aducerea ionilor metalici din interiorul băii în pelicula catodică. Efectul se manifestă prin frînarea tendinței de sărăcire a peliculei în ioni metalici, de a contracara polarizația de concentrație. Rezultă de aici că agitarea va defavoriza formarea structurilor microcristaline. Acest fapt face ca în general folosirea agitării să fie îmbinată cu o creștere corespunzătoare a densității de curent. În acest mod se pot obține depozite de calitate la densități ridicate de curent.

Nu în toate cazurile efectul agitării se manifestă în același mod. De exemplu, la depunerea cuprului dintr-o soluție de sulfat 0,5 N, fără agitare, se obține un depozit grosier, pe cînd agitînd soluția, depozitul este cu atît mai fin, cu cît agitarea este mai pronunțată. În acest caz se poate atribui structura mai fină, efectului mecanic, de frecare, pe care soluția în mișcare îl are asupra cristalelor.

O agitare ușoară a soluției poate duce la apariția unor curenți de convecție la suprafața catodului. În acest caz reîmprospătarea peli-

culei electrodice cu ioni metalici din soluţie se face preferenţial şi depozitul metalic format poate prezenta striuri.

Agitarea favorizează de asemenea desprinderea bulelor gazoase formate la catod.

În concluzie, asociată cu creşterea corespunzătoare a densităţii de curent, efectul agitării este favorabil formării depunerilor cu structură fină.

Agitarea soluţiei se poate realiza mecanic sau prin barbotare cu aer. În cazul barbotării aerului pot apare inconveniente datorită oxidării sau carbonatării anumitor constituenţi ai băii.

II.2.3. **Temperatura de lucru**

Creşterea temperaturii băii de electroliză are ca efect scăderea viscozităţii soluţiei, ceea ce va uşura deplasarea ionilor, atît prin migraţie, cît şi prin difuziune. Prin urmare, ca şi în cazul agitării, va fi favorizată reîmprospătarea peliculei catodice cu ioni metalici din interiorul soluţiei. În consecinţă, dacă numai temperatura va acţiona, ceilalţi factori fiind menţinuţi constanţi, efectul ei se va manifesta prin formarea de depuneri cu structură grosieră (cristale mari).

Din acest motiv, creşterea temperaturii trebuie asociată cu creşterea densităţii de curent. Prin ridicarea temperaturii de lucru creşte mult limita densităţii de curent la care se obţin depuneri de calitate. Efectul este mai pronunţat chiar decît în cazul agitării soluţiei, întrucît prin ridicarea temperaturii, creşte viteza de difuziune.

Ridicarea temperaturii reduce mult capacitatea de absorbţie a hidrogenului gazos în depozitul metalic. Acest aspect este important îndeosebi în cazul metalelor care se depun la catod concomitent cu descărcarea de hidrogen, cum este nichelul. Efectuînd depunerea la temperatură, depunerile obţinute sînt mai puţin casante, datorită cantităţii mai reduse de hidrogen absorbit în depozit.

Totuşi, ridicarea temperaturii băii de electroliză, chiar asociată cu creşterea corespunzătoare a densităţii de curent, poate avea şi efecte negative.

Astfel, se poate produce o schimbare a echilibrelor ionice în soluţie, schimbare care poate provoca perturbaţii. Un exemplu îl constituie creşterea concentraţiei de ioni cuproşi, Cu^{+}, într-o soluţie de sulfat de cupru, prin ridicarea temperaturii. Ionii cuproşi contribuie la formarea unor compuşi insolubili pe suprafaţa catodului, putînd în acest fel să compromită definitiv calitatea depunerii.

De asemenea trebuie amintit că prin ridicarea temperaturii scade supratensiunea de descărcare a hidrogenului, facilitînd descărcarea acestora, lucru nedorit.

În afară de efectele favorabile și defavorabile ale temperaturii, menționate anterior, este bine să se țină seama de faptul că există o limită superioară peste care nu se pot obține depuneri corespunzătoare, limită ce diferă de la metal la metal și de la baie la baie. Efectul se datorează în acest caz unei micșorări a valorii polarizării catodice în asemenea măsură, încît viteza de creștere a cristalelor devine mult mai mare decît cea de formare a germenilor.

Ținînd cont de cele de mai sus, se poate aprecia cînd și în ce măsură este indicată electroliza cu ridicarea temperaturii. În cazul băilor de electroliză ce vor fi prezentate în capitolele următoare, se va arăta în fiecare caz rolul și valorile optime ale fiecărui parametru de lucru.

II.2.4. Concentrația ionilor metalici

Pentru a se înțelege rolul concentrației ionilor metalului ce se depune la catod, asupra structurii depunerilor, se consideră sarea MA a unui metal oarecare, în soluții de diferite concentrații. Dacă este vorba de același metal și aceeași sare a sa, dar în soluții în care diferă concentrația ionilor metalului de depus, se poate considera constantă orice altă polarizație în afară de polarizația de concentrație.

Datorită depunerii de ioni metalici pe catod, concentrația ionilor în imediata vecinătate a acestuia va scădea. Această scădere — polarizație de concentrație — va fi invers proporțională cu concentrația ionilor metalici în soluție. În soluții concentrate, în jurul cristalelor în creștere vor exista în permanență ioni metalici, care datorită lucrului minim necesar includerii lor în rețeaua cristalului, se vor depune mereu pe aceasta; nu se ajunge la situații de aglomerări de ioni deshidratați pe întreaga suprafață a catodului, aglomerări care să ducă la configurații stabile, constituind germeni de cristalizare. La prima vedere pare paradoxal ca, la o concentrație mare a ionilor în soluție să fie mai mică probabilitatea formării de noi germeni cristalini. Aceasta numai la prima vedere, întrucît în aceste condiții posibilitatea intrării ionilor în rețelele cristalelor în creștere este foarte mare, existînd în permanență noi ioni apți a se depune. Practic, nu se realizează în jurul cristalului acea sărăcire în ioni metalici care să frîneze creșterea lui prin „lipsă“ de ioni, fapt ce ar crea, pe de o parte posibilitatea aglomerării de ioni în alte puncte ale catodului, iar pe de altă parte, ar implica deplasarea potențialului întregului catod spre valori negative, creindu-se condiții pentru formare de noi germeni cristalini.

Nu trebuie să se deducă de aici că pentru obținerea unor depuneri de calitate este neapărat necesar să se lucreze cu soluții diluate.

Dimpotrivă, este bine să se folosească băi care să conțină cantități cît mai mari din sarea metalului ce se depune. Se intervine, însă, în alt mod pentru a face ca concentrația ionilor săi să nu fie prea mare, deși în soluție există o cantitate mare de metal. Acționînd în sensul reducerii gradului de disociere electrolitică a sării dizolvate, numărul de ioni va fi mai mic. Practic aceasta se poate realiza în două feluri: fie introducînd în baia de electroliză un compus care are anion comun cu al sării metalului ce se depune, fie prin folosirea de săruri complexe.

Compușii cu anioni comuni pot fi săruri ale metalelor alcaline, ai căror cationi nu se vor descărca pe catod dat fiind potențialul lor de electrod foarte electronegativ. În cazul depunerii unor metale cu potențial de descărcare mult mai electropozitiv decît al hidrogenului, în baia de electroliză se poate introduce chiar un acid avînd anionul comun cu al sării metalului. De exemplu, în cazul depunerii electrolitice a cuprului din soluții de sulfat de cupru, în baia de electroliză se introduce acid sulfuric, sau în cazul depunerii aurului din soluții de clorură aurică se introduce acid clorhidric.

Anionul comun al adaosului și al sării metalice face ca sarea să nu disocieze total. Pe altă parte, pe măsură ce ionii metalului se depun și apare tendința sărăcirii prea pronunțate în ioni metalici, disociază o nouă cantitate de sare dizolvată, punînd la dispoziție ioni metalici. În plus aceste adaosuri au efect favorabil și asupra conductibilității soluției.

Cînd nici acest mod de lucru nu este suficient, se lucrează cu săruri complexe. Este cazul metalelor ce se descarcă pe catod fără supratensiune, al căror reprezentant tipic este argintul. S-a arătat, că pentru a se obține depuneri corespunzătoare de argint, se folosește baie de cianură dublă de argint și sodiu sau potasiu. În acest caz, chiar la un conținut ridicat al băii în sare de argint, numărul ionilor Ag^+ în soluție este foarte mic datorită gradului de disociere mic al celei de a doua trepte (vezi și disociația electrolitică).

În cazul metalelor care se descarcă cu supratensiune mare chiar din soluții de săruri simple, cum sînt nichelul, cobaltul, fierul, în general nu sînt necesare precauții de acest gen.

II.2.5. **Concentrația ionilor de hidrogen**

Importanța concentrației ionilor de hidrogen în baia de electroliză, asupra depunerii ionilor metalici și formării depozitelor, este strîns legată de poziția metalului care se depune, în seria potențialelor normale (v. tabelul 1).

S-a arătat anterior (Cap. I.3.4) că un metal se depune la catod, cu atît mai uşor, cu cît potenţialul său de electrod este mai electropozitiv. Evident că metalele situate în urma hidrogenului în seria potenţialelor normale, în condiţii de concentraţii ionice egale şi fără supratensiune de descărcare, se vor depune la catod înaintea hidrogenului. În aceste cazuri, pentru mărirea conductibilităţii electrolitului se poate folosi ca adaos un acid puternic, prezenţa ionilor de hidrogen neîmpietînd asupra descărcării ionilor metalici. Este cazul depunerii electrolitice a cuprului şi aurului din băi acide, cînd se obţin depuneri de calitate.

În cazul metalelor cu potenţiale de electrod electropozitive, dar apropiate de hidrogen în seria potenţialelor normale, situaţia se poate schimba. La concentraţii ionice echivalente şi fără supratensiune, se va descărca la catod metalul înaintea ionilor de hidrogen. În aceste cazuri electroliza decurge cu depunerea ionilor metalici. Odată însă cu mărirea densităţii de curent în vederea obţinerii unor depuneri compacte şi microcristaline, se poate ajunge la un grad de sărăcire a peliculei catodice în ioni metalici, care să determine deplasarea potenţialului de descărcare la valori ce se apropie de potenţialul de descărcare a ionilor de hidrogen. Din acest moment, depunerea ionilor metalici va fi însoţită de descărcarea unor ioni de hidrogen. Această codescărcare duce la absorbţie de hidrogen în depunerea metalică, făcînd casantă depunerea. De asemenea, prezenţa bulelor gazoase provenite din descărcarea ionilor de hidrogen, pe suprafaţa catodului, favorizează formarea depunerilor spongioase. Din aceste considerente, chiar în cazul acestor metale, valoarea *p*H-ului trebuie corelată cu densitatea optimă de curent, cu agitarea şi temperatura electrolitului.

În practică apare şi necesitatea depunerii electrolitice a metalelor cu potenţialele electronegative. În aceste cazuri trebuie acţionat asupra anumitor factori care să deplaseze potenţialul de descărcare a ionilor de hidrogen spre valori cît mai negative. Un prim factor care deplasează potenţialul de descărcare a hidrogenului este supratensiunea lui pe metalul respectiv (v. tabelul 2). Dar, valoarea supratensiunii în condiţii de temperatură şi densitate de curent constante, este şi ea o constantă specifică metalului respectiv, deci a metalului ce se depune la catod.

Un alt mod de a deplasa potenţialul de descărcare a ionilor de hidrogen constă în reducerea concentraţiei lor în soluţia de electrolit. Conform relaţiei lui Nernst, la concentraţia ionilor de hidrogen egală cu unitatea (1 ion-g/l), neţinînd seama de supratensiune, potenţialul de descărcare va fi chiar potenţialul normal, adică zero. Scăzînd concentraţia ionilor de hidrogen de la 10^0 la 10^{-5} ion-g/l, ceea ce

corespunde unei creșteri a pH-ului soluției de la pH=0 la pH=5, valoarea potențialului de descărcare devine:

$$\varepsilon=\varepsilon^0+\frac{0{,}059}{z}\lg C=0+0{,}059\cdot(-5)=-0{,}24\ \text{V}$$

Scăzînd concentrația ionilor de hidrogen la 10^{-10} (pH=10), valoarea potențialului de descărcare devine —0,59 V.

Se observă că într-adevăr, prin scăderea concentrației ionilor de hidrogen, potențialul de descărcare al acestora devine mult mai negativ. Dar, metalele cu potențial de descărcare electronegativ au în general tendința de a precipita sub formă de săruri bazice sau hidroxizi, din soluții cu concentrații scăzute în ioni de hidrogen, ceea ce duce la alterarea compoziției băii de electroliză și a depozitului metalic. Din acest motiv, trebuie să se admită în soluție existența unei anumite concentrații în ioni de hidrogen, care să asigure stabilitatea băii. În acest caz, conform relației lui Tafel potențialul de descărcare a ionilor de hidrogen se va deplasa mărind supratensiunea prin creșterea densității de curent. Mărind densitatea de curent, are loc de fapt o scădere a concentrației ionilor de hidrogen în pelicula catodică, ceea ce duce la deplasarea potențialului de descărcare.

Și în acest caz apare pericolul unei creșteri a pH-ului, dar nu în întreaga soluție (baia se menține stabilă), ci numai în pelicula catodică. În prezență de ioni metalici, în aceste condiții de pH crescut, în pelicula catodică pot să se formeze compuși bazici sau hidroxizi, care, fiind în imediata vecinătate a electrodului, se înglobează în depozit, alterîndu-i calitățile. Acest neajuns se remediază introducînd în compoziția băii compuși cu rol de tampon, care să mențină valoarea pH-ului în limite strînse.

Nu trebuie uitat că temperatura contribuie la scăderea supratensiunii hidrogenului. Deci, urmărind deplasarea limitei densității de curent spre valori mai mari, în vederea formării depozitelor compacte, prin creșterea temperaturii sîntem limitați de posibilitatea descărcării ionilor de hidrogen.

II.2.6. Influența agenților de adaos

Se consideră agenți de adaos, compușii chimici care, existenți în baia de electroliză chiar în cantități foarte mici, produc efecte pronunțate asupra depozitului metalic. Numărul lor este practic nelimitat, iar acțiunea lor poate fi favorabilă sau defavorabilă, în funcție de natura agentului și a metalului ce se depune. Din acest motiv,

cunoașterea acțiunii lor este necesară, fie pentru a-i utiliza, fie pentru a-i evita.

Este dificil de făcut o clasificare a lor și nici nu există o clasificare satisfăcătoare. În continuare se vor grupa acei agenți care pot să afecteze formarea depozitelor galvanoplastice. (În galvanoplastie nu se utilizează agenți de luciu).

— **Cationi metalici care pot să se codepună la catod împreună cu ionul metalului al cărui depozit se urmărește.** Codepunerea este posibilă, după cum se știe, cînd potențialele de descărcare ale mai multor ioni, în condițiile de electroliză, au valori egale sau apropiate. Aceste situații pot să apară în mod practic, în cele mai multe cazuri în mod nedorit, datorită impurităților din anozi sau din substanțele folosite la compoziția băii de electroliză. Despre efectul lor și concentrațiile critice, se va trata în detaliu în capitolele următoare, pentru fiecare baie de electroliză în parte. Aici se vor da numai cîteva exemple. Astfel, datorită supratensiunii mari de depunere a nichelului, prezența ionilor de zinc în baia de electroliză face posibilă codepunerea acestora. Depozitul de nichel obținut în acest caz este casant. Același efect îl poate avea cadmiul, dacă baia de nichelare conține ioni ai acestui metal. Din acest considerent controlul și puritatea băii de electroliză prezintă importanță deosebită.

Nu orice ioni străini care se codepun au efecte negative. De exemplu, în baia de nichelare care conține și ioni de cobalt, prin codepunerea acestora cu ionii de nichel se formează depozite compacte, cu structură fină, uniforme, fără tensiuni interne și cu rezistență la uzură mărită.

— **Agenți care pot provoca apariția coloizilor metalici în soluție.** În prezența unor substanțe reducătoare, unii ioni metalici din soluția de electrolit pot să precipite sub formă de pelicule ultrafine de dimensiuni coloidale (10^{-7}—10^{-5} cm).

Datorită dimensiunilor lor reduse, aceste particule se mențin în suspensie fină, prin difuziune și migrare (efect electroforetic), și pot ajunge pe suprafața catodului, unde constituie germeni de cristalizare. Datorită neaderenței lor, depozitul ce se formează este spongios, lipsit de rezistență, necorespunzător.

Substanțele care pot provoca apariția acestor coloizi metalici nedoriți pot fi de natură organică, în general provenind din materialul filtrant utilizat la filtrarea băii (trebuie distruse prin acțiunea apei oxigenate), sau pot fi pulberi metalice din atmosferă. De exemplu, cantități infime de pulbere de zinc, ajunse în baia de electroliză, pot provoca precipitarea de particule coloidale de cupru, arsen, stibiu etc. cînd în baie există ionii acestor elemente. Deci este necesar să

se păstreze și să se manipuleze băile de electroliză cu atenție pentru evitarea impurificării.

— **Adaosuri care se absorb la catod.** O seamă de substanțe organice, adăugate în baia de electroliză în cantități mici (0,05 g/l), contribuie direct la formarea unor depozite metalice compacte, cu structură deosebit de fină.

Spre deosebire, însă, de băile galvanice pentru acoperiri de protecție a suprafeței, în cazul băilor pentru depuneri galvanoplastice nu este indicat să se folosească adaosuri de substanțe organice; dimpotrivă, ele pot fi considerate ca impurități dăunătoare. Singurul adaos indicat este agentul tensioactiv. Fără a intra în detaliu asupra modului cum acționează, se subliniază faptul că, introdus în cantități mici în baia de electroliză, acest agent contribuie la formarea depozitelor cu textură cristalină omogenă și fină.

Dintre substanțele superficial active, cel mai mult utilizat în galvanoplastie este lauril-sulfonatul de sodiu. Cantitatea necesară și conținutul acestui agent al băii nu este indicat să se stabilească pe cale chimică, ci pur și simplu prin determinarea tensiunii superficiale, a băii. În cazul băilor care vor fi prezentate, se va indica pentru fiecare caz valoarea tensiunii superficiale optime.

— **Adaosuri care se înglobează în depozitul metalic.** S-a văzut că anumite ocluziuni în depozitul metalic sînt total nedorite, ele compromițînd calitatea depunerii (precipitate de hidroxid, săruri bazice, cantități mari de substanțe coloidale).

Sînt și cazuri cînd anumite ocluziuni în depozitul obținut galvanoplastic îi conferă acestuia anumite proprietăți mecanice dorite, fără a-i diminua cu nimic calitățile structurale. Astfel, înglobarea pulberii de bor sau de diamant în depuneri de fier, nichel, cobalt conferă depunerilor rezistență mare la uzură. Dimpotrivă, înglobarea de fibre grafitate în depozitul de nichel, de exemplu, îi micșorează duritatea. Posibilitățile folosirii unor astfel de adaosuri sînt multiple. Se cere, însă în primul rînd, ca aceste adaosuri să aibă stabilitate chimică față de componenții băii și să se stabilească experimental condițiile de lucru.

Numărul agenților de adaos este atît de mare, încît se poate considera teoretic ca nelimitat. În numeroase cazuri, apar agenți de adaos în compoziția unei băi de electroliză, pentru motivul practic de a putea fi brevetată baia respectivă.

După cum s-a văzut, utilizarea lor poate avea efecte favorabile (depozite compacte, omogene, cu structură fină, necasante, rezistente etc.) dar și defavorabile (depuneri spongioase sau pulverulente etc.). Din acest motiv, din punct de vedere practic este necesar să se stabilească dacă este recomandabilă utilizarea acestor adaosuri și în ce

măsură. Este fapt cunoscut că aceste adaosuri au efecte favorabile numai cînd sînt în cantităţi mici. La prepararea băii de electroliză se introduce cantitatea necesară din fiecare component, inclusiv agentul de adaos, conform reţetei. Dar, în timpul lucrului, au loc pierderi prin înglobare în depozitul catodic, prin antrenare la scoaterea pieselor din baia de electroliză etc. De aceea, din cînd în cînd trebuie corectată cantitatea de adaos din baie, prin introducere de noi cantităţi. Dar ce cantităţi trebuiesc introduse şi cînd? Un control analitic este destul de pretenţios, dată fiind cantitatea deosebit de mică a agentului de adaos. Introducerea la întîmplare a unor noi cantităţi de agent de adaos prezintă riscul distrugerii băii prin depăşirea cantităţii admisibile. Depăşirea limitei admise este înlesnită tocmai de faptul că sînt necesare cantităţi infime.

Se pare că în majoritatea cazurilor utilizarea agenţilor de adaos dă rezultatele dorite, însă numai în cazul posedării unui personal cu multă rutină. Altfel, complicaţiile pe care le implică pot duce mai degrabă la efecte nedorite, decît utile.

II.2.7. Inversarea periodică a sensului curentului

În ultima vreme se aplică industrial procedee de depunere electrolitică a unor metale cu inversarea periodică a sensului curentului. Se obţine astfel o intensificare a procesului prin folosirea unor densităţi de curent ridicate. De exemplu, în cazul depunerii cuprului din soluţii acide, inversarea periodică a sensului curentului permite obţinerea unor depozite cu grosime mare, uniforme (fără proeminenţe) şi lipsite de tensiuni interne.

În cazul depunerii unor metale folosind anozi insolubili, ca de exemplu depunerea platinei, depozitele sînt poroase (de calitate inferioară). Lucrîndu-se cu inversarea sensului curentului în aşa fel încît electrodul pe care se formează depozitul să funcţioneze alternativ 5 s catod şi 2 s anod, la o densitate de curent de 5 A/dm^2, într-o oră se depune un strat compact de 5 μm.

În cazul aplicării industriale, inversarea sensului curentului se realizează automat.

O variantă a inversării sensului curentului este suprapunerea curentului alternativ peste curentul continuu, obţinîndu-se aşa-numitul curent ondulat. Pentru a se obţine inversarea sensului curentului, trebuie ca tensiunea de vîrf a curentului alternativ să fie superioară tensiunii de alimentare cu curent continuu.

În ce priveşte mecanismul de acţiune a curentului ondulat asupra proceselor la electrod, există diverse păreri. Este clar că în cazul ano-

zilor solubili, prin inversarea sensului curentului se produce depolarizarea lor, ceea ce permite să se lucreze cu densităţi de curent mai ridicate.

Efectul curentului ondulat depinde foarte mult de natura electrodului. De exemplu, în curent ondulat supratensiunea hidrogenului pe aur, argint, cadmiu, staniu, mercur etc. scade puternic, pe cupru rămîne practic neschimbată, iar pe nichel, platină, molibden creşte. Întrucît descărcarea hidrogenului pe catod în cazul depunerii electrolitice a metalelor are în general efect negativ, curentul ondulat nu va fi indicat în cazul metalelor în care coboară supratensiunea hidrogenului. Din contră, în cazul metalelor care ridică supratensiunea, hidrogenului, cum este nichelul, aplicarea curentului ondulat reduce cantitatea de hidrogen descărcată la catod. De asemenea, va favoriza dizolvarea anodică.

II.3. Distribuţia metalului pe suprafaţa catodică

În practica depunerii electrolitice a metalelor are importanţă deosebită modul de repartizare a metalului depus pe suprafaţa catodului. Chiar în cazul egalităţii şi paralelismului între suprafaţa anodului şi catodului se observă o neuniformizare a grosimii stratului depus (fig. 15).

În cazul unui catod profilat (cu geometrie mai complicată), neuniformitatea depunerii metalului apare şi mai pronunţată.

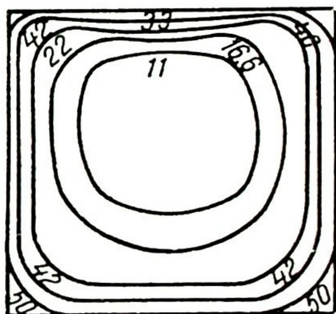


Fig. 15. Distribuţia curentului la cromare pe un catod drept, (Densitatea medie de curent 22 A/dm²).

II.3.1. Puterea de pătrundere

Să considerăm un catod profilat şi un anod cu suprafaţa plană, introduşi într-o baie electrolitică. Diferitele puncte ale suprafeţei catodului sînt inegal depărtate de anod si se comportă, în primă aproximaţie, ca şi cum ar fi catozi separaţi, aflîndu-se la distanţe diferite de anod. Dacă se consideră volumul soluţiei constituit din coloane orizontale paralele, cu secţiunea constantă şi se aplică legea lui Ohm pentru diferitele porţiuni, prin simpla aplicare a legilor lui Faraday se poate calcula cantitatea de metal depusă pe fiecare por-

țiune catodică. Pentru concretizare să considerăm pe catod punctele M_a apropiat de anod și M_d, depărtat de anod. Conform legii lui Ohm, căderile de tensiune pe coloanele de electrolit corespunzătoare punctelor M_a și M_d vor fi:

$$E_a = I_a \cdot R_a \quad \text{și} \quad E_d = I_d \cdot R_d$$

Se definește distribuție primară (teoretică) a metalului pe catod, distribuția calculată cu ajutorul legilor lui Faraday, ținînd cont de legea lui Ohm:

$$K_1 = \frac{R_d}{R_a},$$

unde: R_d și R_a reprezintă rezistențele electrice între anod și punctele M_d și M_a (fig. 16).

Acest mod de apreciere a repartiției metalului nu ține seamă de procesele de electrod care au loc în diferitele puncte ale catodului. La trecerea curentului continuu, datorită depunerii de ioni metalici pe catod, se produc fenomene de polarizație. Astfel, în punctul apropiat M_a datorită vitezei mai mari de depunere a ionilor, se produce o polarizație de concentrație mai mare decît în punctul depărtat M_d. În consecință, curentul în punctul M_a va fi $i_a < I_a$, iar în punctul M_d, $i_d > I_d$, deci cantitatea de metal depusă în M_a va fi mai mică decît cea teoretică și în M_d mai mare decît cea teoretică.

Fig. 16. Anod plan și catod profilat.

Se definește distribuția secundară a metalului, raportul intensităților de curent reale:

$$K_2 = \frac{i_a}{i_d}.$$

Proprietatea soluției (a băii de electroliză) de a provoca abateri față de legea lui Ohm, care să permită depuneri cît mai uniforme, chiar pe un electrod profilat, se numește *putere de pătrundere a băii* și se exprimă prin:

$$P_p = \frac{K_1 - K_2}{K_1} 100\%$$

unde: P_p este puterea de pătrundere a băii;
K_1 — distribuţia primară a metalului;
K_2 — distribuţia secundară a metalului.

Se observă că puterea de pătrundere poate avea valori pozitive, cînd $K_1 > K_2$, sau valori negative, cînd $K_1 < K_2$. Cînd are valori pozitive, puterea de pătrundere lucrează în sensul uniformizării depunerilor catodice; cînd are valori negative acţionează în sens contrar; depunerile sînt de calitate inferioară şi cu atît mai neuniforme, cu cît puterea de pătrundere este mai negativă.

Factorii care influenţează puterea de pătrundere. Conform legii lui Ohm, se poate scrie:

$$R_a = \frac{E_a}{i_a}$$

$$R_d = \frac{E_d}{i_d}$$

de unde

$$\frac{R_d}{R_a} = \frac{E_d}{E_a} \cdot \frac{i_a}{i_d}$$

dar s-a definit $K_1 = \frac{R_d}{R_a}$ şi $K_2 = \frac{i_a}{i_d}$

Prin urmare se poate scrie:

$$K_1 = \frac{E_d}{E_a} K_2$$

respectiv

$$K_2 = \frac{E_a}{E_d} K_1$$

Introducînd valoarea lui K_2 în expresia puterii de pătrundere, se obţine:

$$P_p = \frac{K_1 - K_2 \frac{E_a}{E_d}}{K_1} 100 = \left(1 - \frac{E_a}{E_d}\right) 100$$

Dacă E este diferenţa de potenţial aplicată între anod şi catod, relaţia va fi:

$$E = E_a + \varepsilon_a = E_d + \varepsilon_d$$

unde ε_a și ε_d reprezintă potențialul de descărcare a ionilor metalici în punctele M_a și M_d. Considerînd $E_a = E_d + \varepsilon_d - \varepsilon_a$ și introducînd în expresia puterii de pătrundere, se obține:

$$P_p = \left(1 - \frac{E_d + \varepsilon_d - \varepsilon_a}{E_d}\right)100 = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_d}{E_d} \cdot 100$$

Dar, fiind vorba de depunerea ionilor metalici, potențialul de descărcare este egal cu suma potențialului de electrod la echilibru și valoarea polarizației:

$$\varepsilon_d = \varepsilon_e + pol_d$$

$$\varepsilon_a = \varepsilon_e + pol_a$$

unde pol_a și pol_d reprezintă polarizația în punctele M_a și M_d. Introducînd în expresia puterii de pătrundere, se obține:

$$P_p = \frac{pol_a - pol_d}{E_d} 100$$

Din această expresie se vede clar că puterea de pătrundere crește cu creșterea diferenței de polarizație între diferitele puncte ale catodului, ceea ce în fapt, duce la o egalizare a vitezelor de depunere. Fenomenul se produce, nu prin facilitarea depunerii ionilor în punctele îndepărtate ale catodului, ci prin frînarea depunerii în punctele apropiate, unde densitatea de curent este mare.

Din cele de mai sus rezultă că toți factorii care contribuie la creșterea polarizației de concentrație, contribuie direct la mărirea puterii de pătrundere a băii. Acești factori au fost discutați, de aceea doar se vor aminti: concentrația scăzută a ionilor metalului în soluție, folosirea sărurilor complexe sau de adaosuri care micșorează gradul de disociere, a agenților de adaos care se adsorb la catod, nefolosirea factorilor care facilitează reîmprospătarea peliculei catodice cu ioni metalici și densități mari de curent, toți aceștia măresc puterea de pătrundere.

În ultima expresie a puterii de pătrundere, E_d reprezintă căderea de tensiune între anod și punctul M_d, ceea ce se poate considera ca o cădere de tensiune între electrozi. Valoarea căderii de tensiune va fi cu atît mai mare, cu cît rezistența electrică a soluției va fi mai mare, respectiv cu cît conductibilitatea va fi mai mică. Deci prin creșterea conductibilității băii de electroliză scade căderea de tensiune și implicit crește puterea de pătrundere. Mărirea conductibilității se poate face, de exemplu, prin mărirea concentrației ionilor metalici sau prin adăugarea unei sări a unui metal alcalin (care nu se va descărca la catod). În primul caz, mărirea conductibilității este

însoțită de o scădere pronunțată a polarizației de concentrație și rezultatul global poate fi, nu o creștere a puterii de pătrundere, ci poate fi chiar o scădere a acesteia. Adăugînd, însă, sarea unui metal alcalin sau alt electrolit care nu participă la procesele de electrod, se mărește conductibilitatea soluției, fără a fi afectată polarizația de concentrație. În acest caz, puterea de pătrundere va crește.

În considerațiile de mai sus s-a considerat că randamentul de curent este egal cu unitatea, atît în punctul apropiat, cît și în punctul depărtat al catodului. Dacă se presupune că η_a este randamentul de curent în punctul apropiat și η_d, în punctul îndepărtat, distribuția reală (secundară) a curentului va fi dată de relația:

$$K_2' = \frac{i_a}{i_d} : \frac{\eta_a}{\eta_d}$$

Ca urmare, $K_1 = K_2' \frac{E_d}{E_a} \cdot \frac{\eta_d}{\eta_a}$

Urmînd deducțiile anterioare, se obține pentru puterea de pătrundere expresia:

$$P_p = \left[1 - \frac{\eta_a}{\eta_d}\left(1 - \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_d}{E_d}\right)\right] \cdot 100$$

Se observă că dacă $\eta_a = \eta_d$ expresia devine identică cu cea anterioară. Din această relație rezultă că puterea de pătrundere este cu atît mai mare, cu cît randamentul de curent în punctul apropiat este mai mic față de cel din punctul depărtat, adică $\eta_a \ll \eta_d$.

În mod practic, aceasta se realizează dacă prin mărirea densității de curent randamentul de curent scade. Este cazul depunerilor unor metale (cupru), la care prin mărirea densității de curent se deplasează potențialulu de descărcare, ajungînd în situația că încep să se descarce și ioni de hidrogen. În mod cert această situație se creiază mai repede și în mai mare măsură în punctele apropiate, și ca urmare randamentul de curent în aceste puncte scade.

Sînt cazuri, însă, cînd randamentul de curent crește cu creșterea densității de curent, de exemplu, la depunerea electrolitică a cromului. În aceste cazuri, în general puterea de pătrundere a băilor este foarte mică.

II.3.2. **Corectarea depunerilor**

Din cele expuse se desprinde faptul că acționînd asupra factorilor care contribuie la creșterea puterii de pătrundere a băilor de electroliză, distribuția metalului pe diferite puncte ale catodului va

fi mai uniformă. Dar oricît s-ar acţiona asupra puterii de pătrundere, grosimea stratului metalic pe diferite părţi ale unui catod cu profil complex va fi foarte diferită. În plus, în multe cazuri nu se poate acţiona asupra creşterii puterii de pătrundere decît în mică măsură sau deloc. Ţinînd cont de faptul că în galvanoplastie este foarte important să se realizeze depuneri metalice relativ groase, pe catozi care prezintă proieminenţe, adîncituri, unghiuri etc. va fi necesar să se ţină cont şi de alţi factori.

O măsură aplicabilă cu caracter general, constă în utilizarea unor anozi cu profil-imagine a catodului. Ar fi o metodă ideală, dar, din punct de vedere practic, este inutilizabilă din cauza dificultăţilor legate de confecţionarea unor asemenea anozi (inclusiv aspectele economice).

Pornind de la această idee, se poate aplica metoda utilizării mai multor anozi, dispuşi faţă de catod în aşa fel, încît să se realizeze distanţe anod-catod cît mai egale. Acest procedeu poate fi aplicat practic.

Altă cale posibilă de corectare a depunerilor constă în utilizarea unor agenţi de adaos, în special superficial-activi, sau, depunerea suplimentară de metal pe cale chimică în adîncituri etc., procese specifice metalului de depus şi care vor fi tratate în capitolele speciale.

III. Băi folosite în galvanoplastie

III.1. Băi de nichel

Dacă în urmă cu 30 de ani, nichelul era foarte rar folosit în galvanoplastie, precumpănitor fiind cuprul, astăzi nu se poate concepe electroformarea fără băi de nichelare.

Studiul amănunțit al băilor Watts, introducerea în tehnică a băilor cu sulfamat și perfecționarea lucrului cu acestea, au făcut ca azi să se poată realiza depuneri de nichel în straturi groase, fără tensiuni interne, cu duritate și proprietăți fizice controlabile și cu viteză de depunere de pînă la 1 mm/h.

În special în galvanoplastie se urmărește obținerea unor depuneri cît mai dure, cu tensiuni interne minime, cu mare rezistență la rupere și cu grosimi cît mai uniforme (fig. 17). Obținerea simultană, controlată, a calităților menționate este problema de bază și în multe cazuri concrete, rezolvarea ei este dificilă.

Într-adevăr, devansînd expunerea, se poate afirma că pentru a obține depuneri dure ar trebui să se accepte inserții bazice la catod, dar acestea conduc la depuneri fragile. Mărind densitatea de curent, crește, în general, puterea de pătrundere, dar există pericolul creșterii exagerate a *p*H-ului în pelicula catodică. Tensiunile interne descresc cu creșterea temperaturii, dar scade puterea de pătrundere. În principiu problema este rezolvată, fiecare tip de baie avînd stabiliți parametrii optimi de lucru, dar atunci cînd este vorba de o anume lucrare și se cer anume proprietăți mecanice, se impune stabilirea parametrilor de lucru în așa fel încît acțiunea lor conjugată să conducă la realizarea calităților dorite. În acest caz cunoștințele, rutina și bunul simț al lucrătorului în galvanoplastie își spun cuvîntul.

Primele băi de nichelare folosite industrial după anul 1870, foloseau electroliți pe bază de sulfat dublu de nichel și amoniu. Sesizîndu-se rolul acidității în pelicula catodică, după 1915, în băile de sulfat dublu a început să se introducă acizi slabi cu rol de tampon. Odată cu aceasta s-a putut înlocui sulfatul dublu de nichel și amo-

niu cu sulfat de nichel. În sfîrşit, urmărindu-se obţinerea unei corodări cît mai bune a anodului, clorura de nichel a devenit unul din constituenţii de bază a băilor de nichelare.

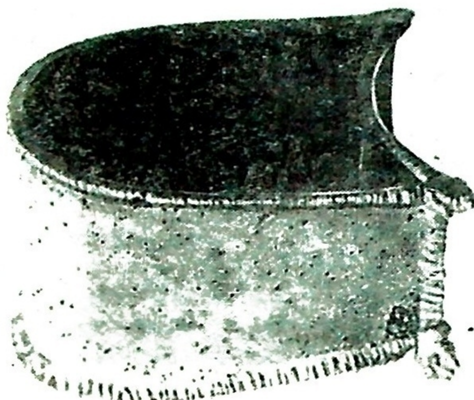


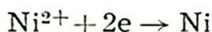
Fig. 17. Coajă galvanoplastică de nichel formată pe un model de toc de pantof.

III.1.1. Constituenţii băilor de nichelare

Orice electrolit trebuie să asigure în primul rînd o concentraţie corespunzătoare în ioni de Ni^{2+}, aceasta realizîndu-se prin folosirea unei sări de nichel: sulfat de nichel, clorură de nichel, fluoborat de nichel, sulfamat de nichel etc. Se poate considera, în general, că un conţinut de sare de nichel de peste 200 g/l în soluţia de electrolit, dă rezultate corespunzătoare. Cu cît conţinutul în sare de nichel este mai mare, se poate lucra în bune condiţii cu densităţi mai mari de curent. Se cunoaşte rolul deosebit pe care densitatea de curent îl are asupra calităţii depunerilor (v. influenţa densităţii de curent, p. 37), precum şi faptul că, cu creşterea densităţii de curent creşte viteza

de depunere, de aceea este indicat să se lucreze cu concentrații cît mai mari în sare de nichel. Întradevăr, concentrația maximă este limitată doar de solubilitatea sării de nichel utilizată.

În timpul electrolizei, ionii de nichel din soluție se descarcă pe catod așa cum se vede din reacția:



$$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$$

În măsura în care pe catod se depune nichel, la anod nichelul metalic trebuie să treacă în soluție sub formă de ioni:



$$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e$$

În condiții ideale, cele două procese trebuie să decurgă cu viteze și cu randamente egale, concentrația ionilor de Ni^{2+} din baie menținîndu-se riguros constantă.

Practic, atît la descărcarea ionilor de Ni^{2+} pe catod, cît și la dizolvarea anodică apar fenomene de polarizare.

În continuare cele două procese se vor examina separat. Potențialul normal de descărcare a ionilor de nichel este —0,23 V. Dar, chiar la densități mici de curent, polarizarea catodică crește ajungînd la 0,5 V sau chiar mai mult. Datorită acestui fapt, se accentuează descărcarea simultană de ioni de hidrogen pe catod, cu atît mai mult cu cît densitatea de curent este mai mare. Consecința acestui fapt este o sărăcire pronunțată a peliculei catodice în ioni hidrogen, respectiv o creștere corespunzătoare a *p*H-ului. Dar, la $pH > 6{,}3$, ionii de nichel încep să precipite sub formă de hidroxid; apar astfel, în însăși pelicula catodică (în zona de formare a depunerii) particule solide care vor influența structura depunerii ce se formează.

În privința efectului pe care hidroxidul de nichel precipitat în pelicula catodică îl poate avea asupra proprietăților și calității depunerii, sînt de luat în considerație mai multe aspecte. În primul rînd, cantități foarte mici și uniform repartizate de precipitat bazic, înglobate în depozit, contribuie la frînarea creșterii cristalelor, determinînd depunerilor, o structură fină, conferindu-le o duritate sporită. Practic este imposibil de știut și mai ales de stăpînit acest fenomen. Aceste particule solide constituie centre de cristalizare. Pe ele se formează cristale, dar lipsite de aderență. Cu cît asemenea particule de precipitat vor fi în cantitate mai mare, există pericolul ca depozitul obținut să fie spongios, lipsit de orice calități convenabile.

Punînd în balanță ambele aspecte, este preferabil să se lucreze în asemenea condiții încît să se evite creșterea *p*H-ului pe pelicula catodică la valori la care ar putea apare precipitate bazice.

Practic aceasta se realizează prin acțiunea celui de-al doilea component de bază al băilor de nichelare, anume *acidul boric,* acid slab,

care pune în libertate ioni de hidrogen pe măsură ce aceştia dispar din soluţie, nepermiţînd creşterea *p*H-ului peste o anumită valoare.

Pentru ilustrarea creşterii *p*H-ului în pelicula catodică în funcţie de densitatea de curent, în absenţa şi în prezenţa acidului boric, în tabelul 4 sînt prezentate exemple comparative.

Tabelul 4

Schimbarea *p*H-ului în pelicula catodică la diferite densităţi de curent şi temperatura de 20°C

Electrolitul	Densitate catodică de curent, A/dm²	Valoarea *p*H-ului	
		În volumul soluţiei	În pelicula catodică
I Na_2SO_4 0,3 m	0,0	7	—
	0,5	7	11
	2,0	7	11
II H_2SO_4 0,05 m	0,0	2	—
	2,0	2	3,2
	6,0	2	5,5
	10,0	2	6,8
III $H_2SO_4+NiSO_4$ 1,0 m	0,0	2	—
	1,0	2	5,4
	2,0	2	6,0
	4,0	2	6,4
IV $NiSO_4$ 0,87 m+	0,0	3	—
$NaCl$ 0,08 m+	2,0	3	4,2
Na_2SO_4 0,28 m+			
H_3BO_3 0,32 m	4,0	3	4,7

Datele din tabel, obţinute de V. L. Heifeţ, A. L. Rotiniana şi T. M. Obcinikov, prezintă sugestiv, atît creşterea *p*H-ului în pelicula catodică, care este cu atît mai mare cu cît densitatea catodică de curent este mai mare, cît şi acţiunea de frînare — de tamponare — a acidului boric. În acest sens sînt tipice exemplele III şi IV din tabel. În exemplul III este prezent un acid puternic — acidul sulfuric — şi totuşi, la aceleaşi valori ale densităţii de curent, creşterea *p*H-ului în pelicula catodică este mai mare decît în exemplul IV în care lipseşte acidul tare, dar este prezent acidul boric. Din aceste date se desprinde clar rolul de tampon al acidului boric.

De altfel, se pare că rolul *p*H-ului în pelicula catodică explică faptul că în primele băi de nichelare s-a folosit sulfatul dublu de

nichel și amoniu și nu sulfatul de nichel simplu. Sarea dublă are efect de tamponare, în timp ce lucrînd cu sulfat de nichel simplu, fără nici un adaos, se obțin ușor depuneri arse.

În continuare vor fi comentate procesele care au loc la anod. Materialul anodic este nichelul. În timpul electrolizei el trece în soluție sub formă de ioni Ni^{2+}. Această dizolvare anodică în cazul nichelului se produce greu, din cauza polarizării anodice. Cînd electrolitul este sulfatul de nichel singur, la densități de curent ușor crescute polarizarea anodică, și așa mult prea mare, are un salt brusc, însoțit de degajare de oxigen și pasivarea anodului. În această situație, practic anodul nu se mai dizolvă — nu dă ioni Ni^{2+} în soluție — ca urmare, continuînd electroliza, conținutul ionilor de nichel în soluție scade și crește în aceeași măsură aciditatea soluției (analog electrolizei cu anozi insolubili), cu toate consecințele ce decurg din aceasta.

Pentru evitarea acestui neajus, în baia de electroliză se introduce cel de-al treilea component de bază, și anume, un compus care, în soluție pune în libertate ioni de clor (Cl^-). În prezența acestor ioni nu mai are loc pasivarea anodului, polarizarea anodică fiind relevată în fig. 18.

Pentru punerea în libertate a ionilor de clor în soluție se poate folosi clorură de nichel sau o clorură a unui cation ce nu se descarcă la catod: KCl, NaCl, CsCl, NH_4Cl etc. În galvanoplastie se preferă să se folosească clorura de nichel care posedă atît ioni de clor și de nichel.

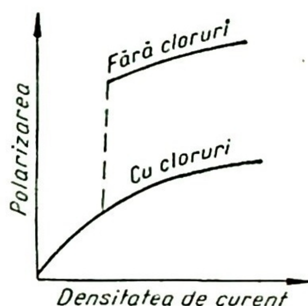


Fig. 18. Alura curbelor de polarizare anodică a nichelului, cu și fără cloruri.

În consecință se poate spune că orice baie de nichelare de interes pentru galvanoplastie conține trei componenți de bază; o sare de nichel cu rol de vehicularea ionilor de nichel, un acid slab care să blocheze *p*H-ul în pelicula catodică și o clorură care să faciliteze dizolvarea anodică. În ceea ce privește agentul de tamponare și cel de depasivare a anodului, în galvonoplastie se utilizează numai acidul boric și clorura de nichel în concentrații de 30—50 g/l. Sarea de nichel poate fi, așa cum s-a arătat, sulfatul de nichel, clorura de nichel, fluoboratul de nichel și sulfamatul de nichel. Cu excepția sulfamatului, concentrația optimă de sare de nichel în electrolit se poate considera ca fiind aproximativ 280 g/l.

Trebuie ţinut seama şi de faptul că, spre deosebire de băile de nichelare obişnuite, în galvanoplastia nichelului, aceştia rămîn singurii componenţi ai băii, neintroducîndu-se agenţi de adaos şi împiedicînd categoric intrarea sau acumularea impurităţilor de orice fel. Singurul agent de adaos permis este agentul tensioactiv, care este aproape în exclusivitate lauril-sulfonatul de sodiu, în cantităţi care să ţină tensiunea superficială a băii la aproximativ 30 dyn/cm.

III.1.2. Efectul impurităţilor. Purificarea băilor

Un începător, cîntărind cu multă grijă substanţele introduse în baie, dizolvîndu-le în apă distilată şi apoi filtrînd electrolitul obţinut printr-o hîrtie de filtru obişnuită o să fie surprins constatînd că după una-două ore de funcţionare, depunerea prezintă crăpături şi se desprinde de model, dacă nu cumva exfolierea se produce chiar de la începerea lucrului. Nu trebuie să ne surprindă. Sărurile introduse în baie conţin ca impurităţi o serie de metale parazite şi substanţe organice. Aceste impurităţi, chiar în cantităţi foarte mici sînt dăunătoare băilor şi, spre deosebire de depunerile subţiri, unde tensiunile interne nu se prea manifestă, fiecare greşeală în pregătirea băii îşi va arăta efectele pe măsură ce depunerea creşte în grosime. Nu rare sînt cazurile cînd, lucrînd cu o baie nu destul de îngrijit pregătită, se constată la sfîrşitul a 24—48—72 de ore de lucru, un rebut. Tot aşa cum neînţelegerea rolului sterilizării instrumentelor în medicină a făcut din chirurgie, multă vreme, o intervenţie periculoasă, subestimarea efectului impurităţilor face din galvanoplastie o metodă de lucru ineficientă.

Impurităţile se introduc în baie prin folosirea unor săruri impure, prin dizolvarea în electrolit a unor porţiuni metalice ale modelelor ecranate din punct de vedere electric, pot proveni din anozi sau se datoresc unor impurificări accidentale.

Impurităţile frecvente din aceste băi pot fi: cuprul, zincul, fierul, cromul, plumbul, precum şi diverse impurităţi organice. Pentru nichelarea în strat subţire, limitele admise ale acestor impurităţi sînt date în tabelul 5; pentru electroformare însă, concentraţii de numai 50% din aceste valori compromit depunerea, impunînd înlăturarea continuă, pe timpul formării cuibului galvanoplastic, a impurităţilor metalice.

În continuare se explică provenienţa acestor impurităţi.

Cuprul ca impuritate poate proveni din anozi sau din sărurile cu care s-a pregătit baia etc. Prezenţa lui în cantităţi de peste 0,015g/l,

scade puterea de pătrundere a băii, ceea ce contribuie la neuniformitatea grosimii depunerii, scade ductilitatea depunerii de nichel și favorizează formațiile dendritice. La un conținut de 0,1 g Cu/l depunerea este inutilizabilă.

Tabelul 4

Limita impurităților în băile de nichelare

Elementul	Strat subțire, g/l	Galvanoplastic, g/l
Fier	0,15—0,20	0,05
Cupru	0,02—0,04	0,01
Zinc	0,03—0,06	0,02
Plumb	0,002	<0,001
Crom	0,01—0,02	0,005

Zincul poate proveni din substanțele folosite sau accidental. În general, în prezența ionilor de zinc, depunerile de nichel obținute sînt mai dure și mai casante. Limita de concentrație admisă, deși mai mare decît în cazul cuprului, nu trebuie să depășească 0,1—0,15 g/l.

Cromul poate ajunge în baie accidental, sub formă de acid cromic, dat fiind faptul că în atelier poate exista și baie de cromare. În cantități reduse ar putea proveni și din modelele metalice confecționate din oțel nichel-crom, mai ales dacă nu se respectă regula ca modelele să fie legate la sursa de curent înainte de introducerea în baie, iar deconectarea lor să se facă după scoaterea din baia de electroliză. În prezența ionilor de crom se formează depuneri casante, puterea de pătrundere a băii scade, ceea ce mărește neuniformitatea depunerii.

Fierul provine din anozi, substanțe (sărurile de nichel conțin totdeauna urme de impurități de fier) sau accidental.

Cînd în soluția de electrolit sînt prezenți ioni de fier, alături de cei de nichel, viteza relativă de depunere a ionilor de fier este mai mare. În primele straturi metalice depuse, va fi fier mai mult. Se formează astfel un depozit eterogen care conferă depunerii tensiuni interne mari.

Fierul poate provoca și alte complicații, datorită trecerii din ioni feroși (Fe^{2+}) în ioni ferici, care la $pH>4$ încep să formeze precipitate de hidroxid feric, ori, după cum am văzut, în pelicula catodică se ajunge la $pH\simeq5$. Cromul eventual prezent în electrolit sub formă

de ioni Cr^{3+} precipită în aceste condiții. Prezența unor asemenea precipitate în zona de depunere catodică duce ușor la depozite spongioase.

Substanțele organice pot proveni din materialul din care sînt confecționați sacii care îmbracă anozii sau din materialul din care este confecționat filtrul, atunci cînd materialul conține apret. De asemenea, ca și în celelalte cazuri, apariția impurităților organice în baie poate fi accidentală. În cazul depunerilor galvanoplastice prezența lor este foarte dăunătoare.

Pentru a se putea lucra cu rezultate bune este necesară purificarea continuă sau periodică a electrolitului.

Purificarea băilor se poate face pe trei căi: prin electroliză selectivă, așa-numita electroliza pe catozi pierduți, prin oxidarea impurităților și prin neutralizare.

Electroliza pe catozi pierduți se poate practica în cazul nichelului, datorită polarizării catodice deosebit de mari a acestuia. Potențialul normal al nichelului este de —0,23 V, dar chiar la densități mici de curent, polarizarea catodică ajunge la 0,5 V și chiar mai mult. În felul acesta la o tensiune de 0,8—1,5 V aplicată unei băi de electroliză, în timp ce densitatea de curent datorită reducerii nichelului este foarte mică sau chiar nu se descarcă la catod, alte metale și în primul rînd cuprul, se depun chiar dacă concentrația lor în electrolit este foarte mică.

Depunerea selectivă a cuprului se realizează la o densitate de curent de circa 0,1 A/dm^2 în timp ce pentru îndepărtarea fierului și zincului trebuie să se asigure 0,4—0,5 A/dm^2. În cazul băilor cu sulfamat se recomandă lucrul cu catozi pierduți la 0,5—1 A/dm^2.

Îndepărtarea impurităților metalice prin electroliză selectivă se face, de obicei, într-o baie separată legată de baia de electroliză propriu-zisă printr-o conductă de preaplin și printr-un filtru mecanic. Electrolitul este pompat în vasul pentru electroliză selectivă, iar de aici, prin conducta de preaplin revine în baia principală.

Este bine ca baia în care se realizează electroliza selectivă să aibă o capacitate de peste 15% din capacitatea băii de electroformare, iar curentul în baia de electroliză selectivă să reprezinte cel puțin 3% din curentul folosit pentru electroformare. Aceasta pentru a compensa impurificarea datorată dizolvării metalelor parazite conținute în anozi.

Barele anodice și catodice se pot dispune la distanță de circa 10 cm, intercalat, anozii fiind confecționați din plăci de nichel de o puritate deosebită, iar catozii din tablă de nichel sau tablă de fier

nichelată. Catozii se vor plisa. În adînciturі unde densitatea de curent este mai mică se va depune cuprul, iar pe muchii fierul, zincul și alte metale.

Înaintea folosirii electrolitului proaspăt preparat, în cazul unor exigențe deosebite, se procedează la o electroliză selectivă în două etape. Se dizolvă sarea de bază în apă distilată sau deionizată, la 60—80°C, se adaugă clorură de nichel, se filtrează prin cărbune activ, acesta fiind fixat pe pînza de filtrare în strat de 2—3 mm și se supune electrolitul obținut unui tratament de electroliză pe catozi pierduți cu circa 0,4 A/dm^2, atît la anod cît și la catod, atîta timp, încît prin soluție să treacă 20 Ah/l. În faza a doua se suprimă o parte din catozi și se face electroliza cu 0,4 A/dm^2 la anod și 4 A/dm^2 la catod, pînă cînd prin electrolit trec circa 40 Ah/l baie.

După un astfel de tratament, chiar dacă inițial concentrația de cupru era de 0,03 g/l, scade sub 0,004 g/l. Asemenea tratament sever se aplică destul de rar. În mod normal o electroliză pe catozi pierduți, cu densitate catodică de curent de 0,1—0,5 A/dm^2, timp de circa 48 ore, este suficientă.

Eliminarea unor metale parazite din baie se poate face și prin precipitare. Se ridică *p*H-ul electrolitului pînă cînd se formează hidroxizi insolubili ai metalelor parazite. Tratamentul este eficace îndeosebi în cazul fierului; pentru a oxida sărurile de fier în baie se adaugă apă oxigenată și apoi carbonat de nichel pînă ce *p*H-ul devine circa 7, iar hidroxidul de fier format se elimină din baie prin filtrare.

Tratamentul cu apă oxigenată, în afară de faptul că permite înlăturarea din baie a fierului și în bună parte și a altor metale parazite (cupru, zinc) oxidează substanțele organice; substanțele organice coloidale sînt adsorbite de hidroxidul feric, putînd fi îndepărtate prin filtrare, împreună cu acesta. Substanțele organice introduse în baie odată cu constituenții electrolitului, din sacii anodici sau din lubrifianții pompei provoacă mari neajunsuri calității depunerii. Depunerile în prezență de substanțe organice, îndeosebi cele care au masă moleculară mare sînt casante, cu tensiuni interne mari și nu corespund pentru electroformare.

Eliminarea impurităților organice se face prin oxidarea lor și prin adsorbție pe cărbune activ. Se folosește în mod curent ca oxidant apa oxigenată și permanganatul de potasiu. În cazul permanganatului de potasiu se procedează în felul următor: baia este încălzită la 50—60°C, se coboară *p*H-ul pînă la 3 cu acid sulfuric la băile cu săruri simple, se adaugă aproximativ 0,5 g/l baie, permanganat,

se agită puternic, se aduce electrolitul la culoarea normală adăugîndu-se apă oxigenată, care va descompune permanganatul neconsumat, apoi se filtrează electrolitul (pînza de filtrare în prealabil se va impregna cu un strat de cărbune activ de 2—3 mm). Depunerea stratului de cărbune activ pe pînza de filtrare se face circulînd prin pompă o cantitate mică de electrolit sau apă distilată în care s-a introdus cantitatea de cărbune necesară formării stratului, pînă la limpezirea completă a soluției. Se corectează *p*H-ul electrolitului la valoarea dorită, cu carbonat de nichel. Corectarea *p*H-ului cu amoniac nu este recomandabilă, deoarece se elimină destul de încet din baie și compromite primele depuneri prin efectul lui la catod.

Dacă se folosește apa oxigenată ca oxidant, se aduce baia la $pH \simeq 7$, se adaugă din aceasta 8—12 cm^3/l, (20% apă oxigenată), se încălzește, se filtrează, după care se corectează *p*H-ul la valoarea necesară electrolizei.

III.1.3. **Băi pe bază de săruri simple**

Băile pe bază de săruri simple de nichel pot fi împărțite în funcție de conținutul de sulfat și clorură în trei categorii: băi numai cu clorură, băi cu concentrație mare de clorură și băi cu conținut mare de sulfat, așa-numitele băi Watts.

Băile pe bază de clorură sînt rar folosite în galvanoplastie și ceva mai des în rafinarea electrolitică a nichelului. Calitățile depunerilor de nichel din băi de clorură cît și valorile parametrilor de lucru sînt remarcabile: conductibilitatea băilor de clorură este excepțională; puterea de pătrundere mai bună ca la băile Watts; tendința de formare a porilor este mică; se pot folosi densități de curent pînă la 25 A/dm^2; cristalele sînt foarte fine; duritatea este în jur de 240 HW. Tensiunile interne sînt ceva mai mari ca la băile Watts. Dintre băile cu clorură sînt mult utilizate băile cu compoziția:

— Clorură de nichel	230—300 g/l
— Acid boric	30 g/l
— Lauril sulfat de sodiu	0,1—0,3 g/l ($\tau \leqslant 30$ dyn/cm)
— *p*H-ul	2—2,5
— temperatura	50—70°C

Lauril sulfatul de sodiu se introduce numai în acele băi la care se indică acest lucru și nu în cantități mari, deoarece în cantități mari are influență negativă asupra formării depozitului metalic. În cazul unei agitări puternice, la forme simple ale catodului densita-

tea de curent poate ajunge la 20 A/dm^2. Raportul suprafeţelor anod-catod nu trebuie să fie neapărat supraunitar, coordonarea anodică fiind foarte bună. Viteza de depunere este de 1—4 µm/min.

Faptul că aceste băi sînt totuşi mai puţin utilizate decît băile Watts se datorează în primul rînd costului mai ridicat şi dificultăţii în procurarea clorurii de nichel. Băile intermediare din punct de vedere al conţinutului de clorură conţin:

— Sulfat de nichel	200—240 g/l
— Clorură de nichel	90—170 g/l
— Acid boric	30—40 g/l
— Temperatura	45—60°C
— *p*H-ul	1,5— 4,5
— Densitatea de curent	2,5—10 A/dm^2

Caracteristicile depunerilor din astfel de băi au valori intermediare, între cele ale băilor cu clorură şi băile Watts. Datorită densităţii de curent scăzută la care se obţin rezultate bune, folosirea acestui tip de băi în galvanoplastie este nejustificată.

Dintre băile cu săruri simple de nichel, cea care se foloseşte larg în galvanoplastie este baia Watts.

Compoziţia băii este următoarea:

— Sulfat de nichel	280—300 g/l
— Clorură de nichel	45—50 g/l
— Acid boric	30—40 g/l
— Lauril sulfat de sodiu	0,1—0,3 g/l (τ 30 dyn/cm)
— Temperatura	45—55°C
— *p*H-ul	4,5—5,5
— Densitatea de curent	3—15 A/dm^2

În afară de faptul că această baie dă rezultate bune în galvanoplastie, ea a fost studiată amănunţit facilitîndu-se astfel stabilirea optimului parametrilor de lucru şi controlul caracteristicilor depunerilor. Din fig. 19—24 se vede că, din punct de vedere al tensiunilor interne, se recomandă lucrul la densităţi mari de curent. Creşterea temperaturii măreşte ductibilitatea depunerilor (fig. 25). În ceea ce priveşte puterea de pătrundere este preferabil lucrul le 46°C, dar nu mai puţin. Sub 45°C scade puternic puterea de pătrundere şi cresc peste măsură tensiunile interne. Baia Watts, lucrînd la un *p*H relativ ridicat, este foarte sensibilă la impurităţi şi nu se poate concepe lucrul cu această baie pentru electroformare, fără o continuă

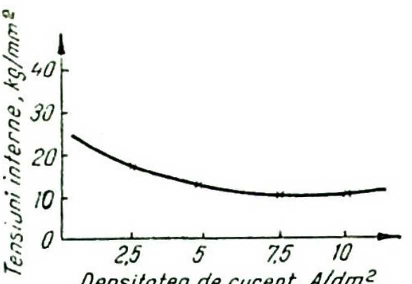


Fig. 19. Variaţia tensiunilor interne ale unei depuneri de nichel în funcţie de densitatea de curent.

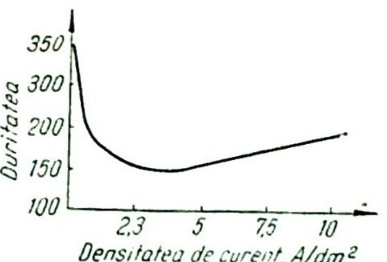


Fig. 20. Influenţa densităţii de curent asupra durităţii unei depuneri de nichel.

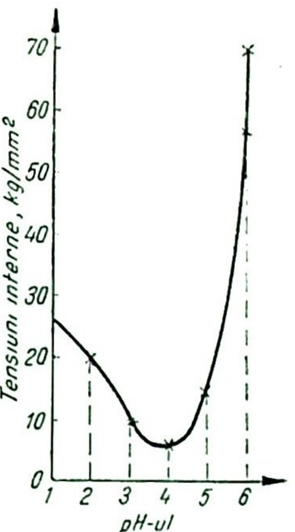


Fig. 23. Variaţia tensiunilor interne ale unei depuneri de nichel, în funcţie de *p*H-ul electrolitului.

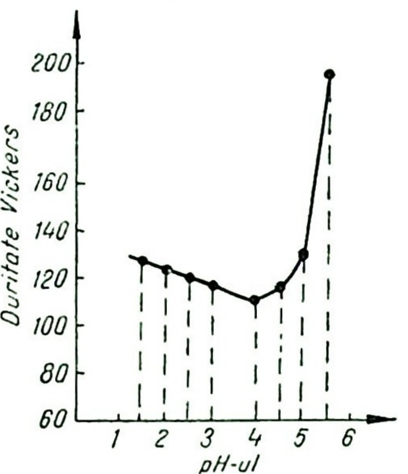


Fig. 21. Influenţa *p*H-ului electrolitului asupra durităţii unei depuneri de nichel.

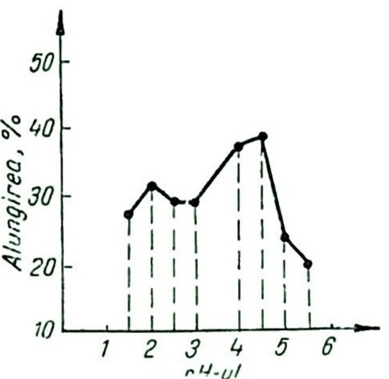


Fig. 22. Influenţa *p*H-ului electrolitului asupra ductibilităţii unei depuneri de nichel.

purificare prin electroliză selectivă pe catozi pierduţi şi o tratare periodică cu substanţe oxidante în vederea eliminării impurităţilor organice (fig. 19—25).

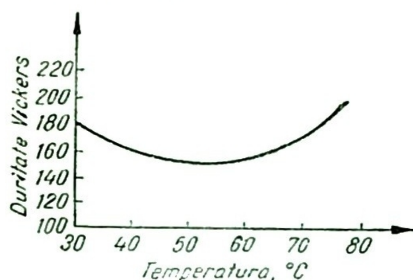


Fig. 24. Variaţia durităţii unei depuneri de nichel în funcţie de temperatura electrodului (pH=4, densitate de curent 4,5 A/dm²).

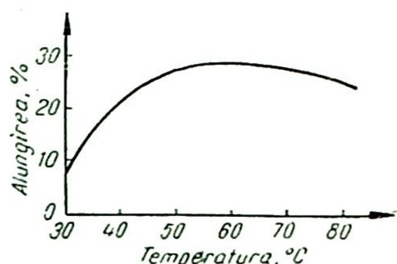


Fig. 25. Influenţa temperaturii electrolitului asupra ductibilităţii unei depuneri de nichel.

III.1.4. Băi de bază de săruri „complexe"

În prezent se folosesc două tipuri de băi cu săruri „complexe": băi cu fluoborat de nichel şi băi cu sulfamat de nichel.

Băile cu fluoborat nu pot rivaliza cu cele de sulfamat în primul rînd datorită unei viteze relativ mai mici de depunere. Aceste băi dau depuneri cu tensiuni interne foarte mici, corodarea anodică este bună, *p*H-ul variază foarte lent. Compoziţia băii cu fluoborat este următoarea:

— Fluoborat de nichel	280—300 g/l
— Acid boric	30 g/l
— Temperatura recomandată	38—75°C
— Densitatea de curent	5—10 A/dm²
— *p*H-ul	2—3,5
— Raportul anod/catod	1 : 1

În aceste condiţii randamentul catodic de curent este de 95—100%, iar viteza de depunere de 1—2 μm/min.

În sfîrşit, baia care prezintă cel mai mare interes pentru galvanoplastie datorită vitezei foarte mari de depunere, la un nivel foarte scăzut al tensiunilor interne, este baia cu sulfamat de nichel. Utilizată industrial cu diverse concentraţii de sulfamat, de la 450 la 650 g/l, de circa 20 ani, asigură, în cazul unor catozi nereliefaţi, viteze de depuneri de pînă la 1 mm/h.

Se disting trei variante ale băilor cu sulfamat:
Baie numai cu sulfamat:

— sulfamat de nichel	450 g/l
— acid boric	30 g/l

Baie cu sulfamat și clorură:

— sulfamat de nichel	270—330 g/l
— clorură de nichel	15 g/l
— acid boric	30—45 g/l

Baia ultra rapidă (numită Procedeul „Ni speed"):

— sulfamat de nichel	550—650 g/l (optim 600 g/l)
— clorură de nichel	5—15 g/l (optim 10 g/l)
— acid boric	30—40 g/l (optim 40 g/l)

Baia numai cu sulfamat permite lucrul la densități de curent între 15 și 30 A/dm^2, cea de sulfamat și clorură între 2 și 14 A/dm^2 și în sfîrșit în procedeul „Ni speed" se lucrează între 5 și 90 A/dm^2.

În afară de valorile deosebit de mari ale densității de curent admise, care asigură o viteză de depunere de pînă la 1 mm/h, baia „Ni speed" are marele avantaj de a da depuneri cu tensiuni interne minime. Astfel, o baie bună, la 5 A/dm^2, dă depozite cu tensiuni de maximum 6 kg/mm^2 la 60°C, iar la 75 A/dm^2 și 70°C, tensiunile nu depășesc 8,5 kg/mm^2.

Duritatea depunerilor de nichel din băile de sulfamat concentrate prezintă un maximum la densități mici de curent. Pe măsură ce densitatea de curent crește, descrește duritatea, însă nu sub 200 HW.

III.1.5. Prepararea băilor de nichelare

Băile de săruri simple se prepară prin dizolvarea cantităților corespunzătoare (cîntărite) de sare, în apă distilată, direct în cuva de electroliză sau într-o cuvă auxiliară (fig. 26).

Se introduce o cantitate de apă distilată, în așa fel încît să umple circa 2/3 din volumul cuvei, după care se introduc în ordine sulfatul de nichel ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$) și clorura de nichel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$). Se agită și se încălzește ușor (50—60°) pentru dizolvare. Acidul boric necesar este preferabil să fie dizolvat separat în apă caldă, după care se introduce în cuvă. În final, volumul necesar se completează

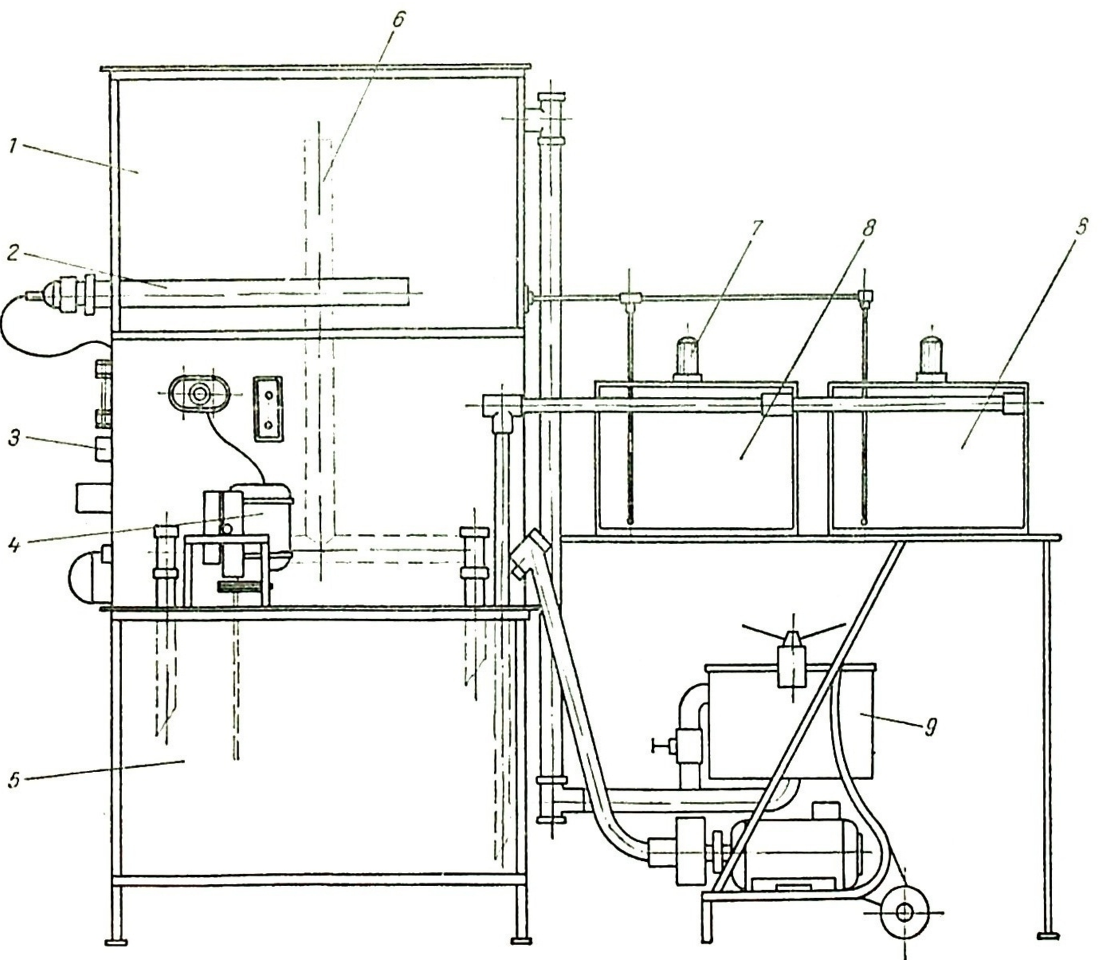
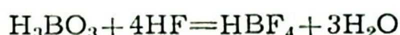


Fig. 26. Schema instalației de galvanoplastie a nichelului:

1 — decuprător; *2* — patron de încălzire; *3* — panou electric; *4* — agitator; *5* — cuvă principală de electroliză; *6* — conductă de preaplin; *7* — motoraș pentru agitare; *8* — cuve de electroliză; *9* — filtru.

cu apă distilată. În continuare, soluția de electrolit este trecută prin filtru și trimisă la „decuprator“, cuva în care se face electroliză cu catozi pierduți. Operația de electroliză selectivă este bine să se facă în prima fază cu o densitate catodică de curent medie de 0,2 A/dm^2, pînă ce prin baie au trecut circa 5—10 Ah/l; se mărește apoi densitatea de curent la circa 0,4 A/dm^2 și se continuă electroliza pînă trec încă 10—15 Ah/l. Abia acum baia poate fi utilizată pentru depuneri galvanoplastice.

Băile de fluoborat se prepară în funcție de substanțele accesibile. De obicei se poate dispune de acid fluorhidric, acid boric și carbonat de nichel. În acest caz, întîi se prepară acidul fluorboric, prin dizolvarea cantității corespunzătoare de acid boric în acid fluorhidric, sub agitare continuă și răcind cu gheață. Reacția care are loc este următoarea:



$$H_3BO_3+4HF=HBF_4+3H_2O$$

În continuare, după terminarea reacției se adaugă în porțiuni mici și sub agitare continuă, cantitatea necesară de carbonat de nichel. Reacția care are loc este următoarea:



$$NiCO_3+2HBF_4=Ni(BF_4)_2+H_2O+CO_2$$

Corectarea *p*H-ului se face cu acid fluorhidric și acid boric.

Baia de sulfamat de nichel se prepară la fel ca o baie Watts (descrisă mai înainte), în cazul în care se dispune de sulfamat de nichel. Dacă nu se dispune de sulfamat, ci numai de acid sulfamic, se prepară întîi sulfamatul de nichel, în modul următor: se dizolvă acidul sulfamic în apă distilată în cantitate de 50—70% din cantitatea necesară în final. În soluția de acid sulfamic se introduce, în porțiuni, sub agitare continuă, cantitatea de carbonat de nichel necesară, avînd grijă ca temperatura să nu depășească circa 50°C, pentru a împiedica hidroliza. Are loc reacția:



$$NiCO_3+2HSO_3NH_2=Ni(SO_3NH_2)_2+H_2O+CO_2.$$

În cazul încălzirii prea puternice a soluției de acid sulfamic se poate produce hidroliza acestuia, exprimată prin reacția:



$$HSO_3NH_2+H_2O \rightleftharpoons NH_4HSO_4$$

ceea ce nu este de dorit.

Corectarea *p*H-ului băii se face cu acid sulfamic și nu cu un alt acid, întrucît în prezența unui alt acid puternic, viteza de hidroliză a acidului sulfamic crește.

III.1.6. Puterea de pătrundere a băilor de nichelare

În cazul depunerii electrolitice a nichelului, datorită codescărcării ionilor de hidrogen simultan cu cei de nichel, randamentul de curent este subunitar. Prin urmare, relația care exprimă puterea de pătrundere va fi:

$$P_p = \left[1 - \frac{\eta_a}{\eta_d}\left(1 - \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_d}{E_d}\right)\right] \cdot 100$$

Pentru a crește puterea de pătrundere P_p trebuie ca raportul η_a/η_d să crească. În cazul nichelului, crescînd densitatea de curent, pelicula catodică sărăcește în primul rînd în ioni de hidrogen; adică are loc o creștere a raportului Ni^{2+}/H^+ în pelicula catodică. Drept urmare, crește randamentul de curent. Dar întrucît creșterea densității de curent este mai pronunțată în punctele apropiate, crește η_a față de η_d.

Cu creșterea densității de curent crește și polarizarea catodică pentru nichel și bineînțeles că întîi crește în punctele apropiate, adică $\varepsilon_a > \varepsilon_d$. Aceasta poate duce la anularea parțială a efectului prezentat anterior. Din curbele de polarizare catodică știm, însă, că creșterea polarizării cu densitatea de curent tinde asimptotic spre o valoare constantă. Se poate ajunge, prin urmare, ca $\varepsilon_a \simeq \varepsilon_d$. În această situație puterea de pătrundere este influențată doar de diferența între η_a și η_d.

În concluzie rezultă că puterea de pătrundere, în cazul băilor de nichel, crește cu densitatea de curent.

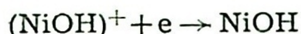
Întrucît creșterea η_a față de η_d este direct influențată de raportul Ni^{2+}/H^+ în pelicula catodică, mai rezultă că puterea de pătrundere va fi mai mare în cazul băilor cu conținut mare de ioni de nichel (băi concentrate de sulfamați). Pe de altă parte, conținutul mai redus în ioni de hidrogen (*p*H nu prea mic) va favoriza de asemenea puterea de pătrundere.

III.1.7. Proprietățile mecanice ale depunerilor de nichel

Diferitele caracteristici ale depozitelor de nichel: fragilitatea, tensiunile interne, tenacitatea, ductilitatea, duritatea, sînt în strînsă dependență de condițiile de formare a lor și în ultimă instanță de structura cristalină. Cum s-a mai arătat, structura microcristalină, omogenă, conferă proprietăți superioare depozitului metalic.

Formarea structurii microcristaline este determinată de parametri de lucru — (v. „Factorii care influențează calitatea depunerilor me-

talice"), în mod direct de cei care reglează sau dimpotrivă, fac să varieze *p*H-ul în pelicula catodică. S-a stabilit că formarea în pelicula catodică a hidratului de nichel în formă coloidală condiționează direct formarea de depozite cu mare duritate, constituite din microcristale. Este vorba de un hidrat care poartă sarcină electrică pozitivă, prin urmare este atras de catod, pe care se descarcă ca atare, încorporîndu-se în depozit și frînînd creșterea cristalelor.



$$(NiOH)^{+} + e \rightarrow NiOH$$

În condiții de *p*H de o anumită valoare, acest hidrat coloidal este neutralizat de către anioni din soluție, cu formare de precipitat:



$$(NiOH)^{+} + OH^{-} \rightarrow Ni(OH)_2$$

Acest hidroxid de nichel, precipitat, este neutru din punct de vedere electric; nu va ajunge, prin urmare, pe suprafața catodului datorită atracției electrostatice, ci numai datorită mișcării lichidului, respectiv a catodului.

În condiții de *p*H care asigură stabilitatea precipitatului de $Ni(OH)_2$ format, acesta se va constitui sub formă de cvasimembrană în imediata vecinătate a suprafeței catodului. Prin această membrană vor putea trece mai ușor ionii H^{+}, ca fiind mai mici, decît ionii de nichel. Ca urmare, se vor descărca cu preponderență ionii de hidrogen, *p*H-ul în pelicula catodică se va ridica și mai mult și se va forma o nouă cantitate de precipitat de $Ni(OH)_2$ care va îngroșa membrana. Va fi deranjată degajarea hidrogenului descărcat pe catod, astfel încît se vor forma în timp bule mari, împiedicînd depunerea de metal în locul în care ele se formează etc. Aceste aspecte și altele care pot să apară, vor provoca depuneri cu structură de la „pitting", pînă la spongios.

Din cele de mai sus rezultă evident influența *p*H-ului băii asupra structurii și calităților depozitului metalic, precum și rolul acidului boric.

Rol la fel de important îl au temperatura de electroliză și densitatea catodică de curent.

Duritatea depozitului, la *p*H și temperatură constante, crește cu densitatea de curent. Aceasta este explicabil, pentru că viteza de germinație crește; depozitul va avea structură microcristalină, în plus, în pelicula catodică se vor crea condiții pentru formarea $(NiOH)^{+}$ și descărcarea lui pe catod.

La densitate de curent constantă, în cazul băilor cu *p*H mic sau mijlociu, duritatea depozitului scade cu ridicarea temperaturii. În cazul depunerii nichelului din asemenea băi, crește randamentul catodic odată cu ridicarea temperaturii, ceea ce înseamnă că predomină

descărcarea ionilor metalului față de cei de hidrogen. În consecință, pH-ul peliculei catodice nu crește. În băi cu $pH > 4$, fenomenul este invers și duritatea crește cu ridicarea temperaturii.

Influența pH-ului asupra durității se manifestă prin creșterea destul de rapidă a acesteia la $pH > 5$.

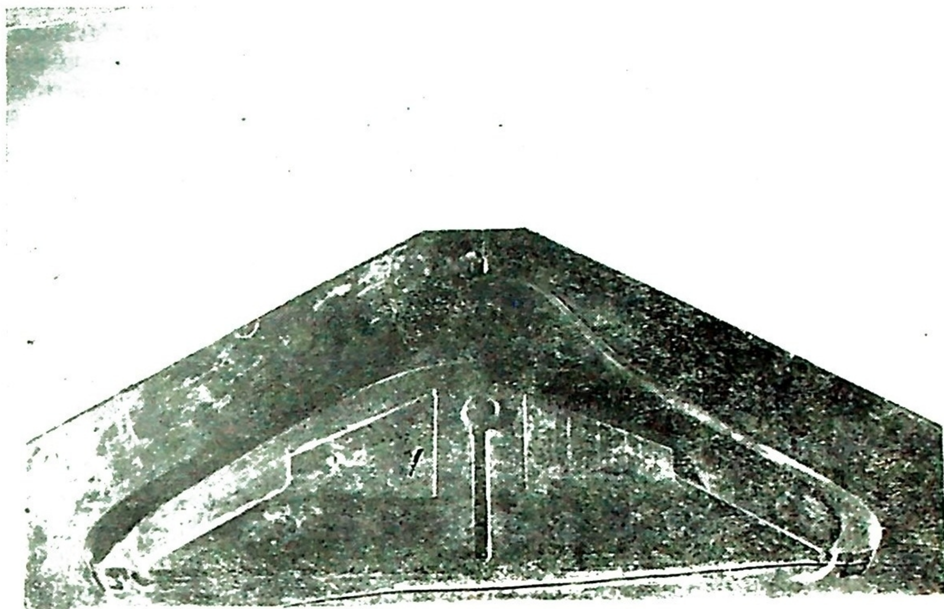


Fig. 27. Depunere galvanoplastică de nichel pe model din plumb, pentru matriță de umeraș.

Cealaltă caracteristică deosebit de importantă în cazul depunerilor galvanoplastice — tensiunile interne — este influențată mai mult de constituenții băii de nichelare și îndeosebi de impuritățile din baie. Pentru reducerea tensiunilor, așa cum s-a arătat, se impune purificarea continuă a electrolitului. În afară de aceasta ținem să subliniem că depunerile obținute din băi de sulfamat de nichel au tensiuni interne mult mai reduse. Bazat pe acest fapt, cît și datorită dificultății procurării (inclusiv al costului) sulfamatului și acidului sulfamic, s-au experimentat cu rezultate favorabile și se folosesc așa-numitele *băi Watts modificate* în care se introduce sulfamat.

Băile de tip Watts în care se introduce și sulfamat de nichel, în așa fel încît nichelul din baie să fie în proporție de 5—25%, sub formă de sulfamat dau depuneri cu tensiuni interne mult mai mici, iar duritatea depunerii nu este practic afectată (fig. 27).

III.1.8. Băi de nichel-cobalt

Nichelul, fierul și cobaltul au comportări chimice și electrochimice asemănătoare. Totuși, pe cît sînt de vaste studiile asupra comportării electrochimice a nichelului, pe atît sînt de restrînse cele asupra cobaltului. În general, se face analogie între comportarea lor electrochimică. Fierul ocupă un loc intermediar din acest punct de vedere. Aceste metale pot fi depuse electrolitic din soluții de săruri simple, în condiții de polarizare catodică pronunțată și implicit, cu codescărcare de ioni de hidrogen la catod.

Depozitele metalice obținute, deși au structură asemănătoare, în general microcristalină, au proprietăți diferite, nu numai chimice, dar și fizico-mecanice. Din studiile efectuate asupra depozitelor de cobalt rezultă că acestea au o duritate superioară celor de nichel și ca urmare au o mare tenacitate și o bună rezistență la uzură.

Aceste aspecte au făcut ca în ultimele decenii să fie luată în considerație obținerea unor aliaje nichel-cobalt, prin codepunere electrolitică. Datorită dimensiunilor lor ionice foarte apropiate și faptului că ambele formează aceeași rețea cristalină, se pot obține aliaje perfect omogene, ale căror proprietăți vor fi funcție de procentul celor două metale în compoziția aliajului obținut.

În cazul electroformării pentru matrițe, stanțe etc., aspectul ameliorării rezistenței la uzură are o deosebită importanță. Ori, prin codepunerea cobalt-nichel, duritatea depozitului crește de la circa 200—250 HV în cazul nichelului singur, la peste 500 HV în cazul aliajelor obținute prin codepunere Co-Ni.

Băile de electroliză pentru electrodepunerea aliajelor nichel-cobalt sînt în general pe bază de sulfați-clorură sau pe bază de sulfamați. Deși aceste băi nu diferă substanțial de băile pentru depunerea nichelului, unele aspecte trebuie reliefate și anume:

Potențialele normale de electrod ale celor două metale sînt

$$\varepsilon^{\circ}_{Ni^{2+}} = -0{,}23\ \text{C} \quad \text{și respectiv} \quad \varepsilon^{\circ}_{CO^{2+}} = -0{,}30\ \text{V}.$$

Potrivit valorii potențialului normal de electrod, pe catod ar trebui să se depună cu prioritate nichelul. Analizînd însă curbele de polarizare catodică se constată că în cazul cobaltului polarizarea este mai mică, încît în condiții de concentrații egale, ionii de cobalt sînt cei

care se descarcă cu prioritate pe catod. Cobaltul se comportă, prin urmare, ca metal mai nobil decît nichelul. Aceasta va face posibil să se lucreze cu soluţii mai puţin concentrate în ioni de cobalt decît în ioni de nichel, ceea ce este avantajos, cobaltul şi compuşii săi fiind mai scumpi.

În privinţa factorilor care în general influenţează calitatea depunerilor se vor urmări îndeosebi cei care determină creşterea sau descreşterea procentului de cobalt în depunerea metalică.

Densitatea de curent favorizează calitatea depunerii şi face să crească conţinutul în cobalt al depozitului îndeosebi în cazul băilor cu $pH > 3$. Acest fapt se datoreşte creşterii mai pronunţate a polarizării catodice a nichelului decît a cobaltului. Dar, după cum se ştie, cu creşterea densităţii de curent, creşte şi *p*H-ul în pelicula catodică. La concentraţii mari în ioni de cobalt, în soluţie apare pericolul precipitării hidroxidului de cobalt, mult mai pregnant decît în cazul soluţiilor simple care conţin numai ioni de nichel. Întrucît asemenea precipitate pot compromite depunerea metalică, apariţia lor trebuie evitată. O primă măsură constă în mărirea cantităţii de acid boric în baia de electroliză, cu atît mai mult cu cît este mai mare concentraţia cobaltului, şi folosind soluţii cu *p*H ceva mai scăzut.

Agitarea soluţiei este necesară ca şi în cazul depunerii nichelului, iar procentul de cobalt în depozitul metalic creşte cu cît creşte eficacitatea agitării.

Cu creşterea temperaturii, procentul de cobalt în depozit scade. În privinţa influenţei concentraţiei ionilor metalici în soluţie, procentul de cobalt în depozit creşte rapid cu creşterea raportului $Co^{2+}/(Co^{2+}+Ni^{2+})$. De asemenea, chiar la un raport constant Co^{2+}/Ni^{2+}, concentraţia cobaltului în depozit creşte cu atît mai mult, cu cît creşte concentraţia ionilor metalici în soluţie.

Din toate cele prezentate rezultă faptul că raportul Co/Ni în depozit este întotdeauna mai mare decît în soluţie.

De acest aspect trebuie ţinut seama la prepararea băilor de electroliză. În general, baia de electroliză va fi de tipul băilor Watts pentru depunerea nichelului, căreia i se adaugă sulfat de cobalt. La stabilirea cantităţii de sulfat de cobalt se va ţine seama ca în soluţie raportul Co^{2+}/Ni^{2+} să fie totdeauna mai mic decît raportul Co/Ni dorit a se obţine în depozitul metalic.

În mod similar se procedează şi în cazul băilor pe bază de sulfamaţi, inclusiv în cazul băilor rapide (cu concentraţii mari de sulfamat).

Parametrii de electroliză sînt cei folosiţi la băile de depunere a nichelului, cu menţiunea că, dacă se folosesc anozi de nichel trebuie să se controleze analitic la intervale mai mici, conţinutul băii în ioni

de cobalt și să se facă corecția prin introducere de carbonat sau hidroxid de cobalt în cantitățile stabilite prin analiză.

Dacă se dispune de anozi din aliaj Ni-Co (de exemplu cu 18% Co), controlul și corecția băilor se face la intervale mai mari.

Menționăm, că, în lipsă de carbonat sau hidroxid de cobalt, corecția băilor se poate face și cu sulfat de cobalt (mai ușor de procurat), dar în acest caz crește aciditatea băii în timp și trebuie ținut seama de acest fapt și eventual de făcut corecția *p*H-ului.

III.2. Băi de depunere a fierului

Dacă nichelul, cobaltul și fierul au comportări similare din punct de vedere electrochimic, nu se poate spune același lucru despre caracteristicile fizico-mecanice și fizico-chimice ale depunerilor electrolitice ale acestor metale. În timp ce nichelul prezintă o mare rezistență anticorozivă sau cobaltul o mare rezistență la uzură, fierul are o foarte slabă rezistență superficială la acțiunea agenților chimici și atmosferici, este moale etc., aspecte care nu încurajează depunerea lui electrolitică.

Ținînd cont, însă, de costul mult mai redus al fierului și al compușilor săi, în comparație cu nichelul și mai ales cu cobaltul, cît și de faptul că fierul are proprietatea de a-și schimba mult caracteristicile fizico-mecanice în urma unor tratamente termice, problema depunerii lui electrolitice a fost luată în considerație încă cu mult timp în urmă, fără a căpăta, totuși, amploarea celei a nichelului.

S-a dezvoltat îndeosebi galvanoplastia fierului, legată de unele utilizări cu scop bine determinat, astfel, în industria poligrafică fierul se utilizează pentru mărirea rezistenței stereotipiilor de plumb, a clișeelor și a plăcilor de tipar mărindu-le durata de utilizare. De asemenea, depunerea electrolitică a fierului se utilizează și pentru restabilirea dimensiunilor unor piese uzate, ca de exemplu, la bolțurile pistoanelor, la furcile fuzetelor și la alte piese pentru motoare cu ardere internă, mașini agricole, autovehicule etc. Piesele corectate, după depunerea electrolitică sînt supuse tratamentelor termice uzuale: cementare, călire, revenire etc.

În cazul lipirii plăcuțelor de aliaje dure pe scule, este deosebit de important ca aceste plăcuțe să fie întîi acoperite cu fier prin depunere electrolitică. Stratul de fier protejează aliajul dur împotriva oxidării în timpul încălzirii, mărește aderența plăcuței la sculă și joacă și rol de amortizor care anulează tensiunile ce apar în aliajul dur la răcirea de după lipire.

III.2.1. **Constituenții băilor**

La fel ca nichelul și cobaltul, fierul se depune electrolitic din soluții de săruri simple. Se utilizează băi de clorură, de sulfat, de fluoborat și de sulfamat.

Băi de cloruri. Aceste băi prezintă avantajul marii solubilități a sării de fier, ceea ce face posibilă obținerea unor băi foarte concentrate în ioni feroși și implicit utilizarea în bune condiții a unor mari densități catodice de curent. De asemenea, conductibilitatea electrică a acestor băi este bună.

Ca inconvenient poate fi menționat faptul că depunerile de fier din soluții de cloruri au o pronunțată tendință de a forma tensiuni interne. Pentru atenuare, este necesar ca electroliza să se efectueze la temperaturi ridicate.

În continuare se dau cîteva rețete pentru băi pe bază de clorură, precum și parametrii principali de lucru.

Baia pentru plăci de imprimare

— clorură feroasă ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)	circa 300 g/l
— clorură de calciu ($CaCl_2$)	circa 335 g/l
— *p*H-ul	2
— temperatura de lucru	90°C
— densitatea catodică de curent	7 A/dm^2

Se practică agitarea catodului și aducerea *p*H-ului la 2 cu HCl.

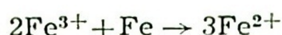
Baia pentru electrotipii

— Clorură feroasă ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)	240 g/l
— Clorură de potasiu (KCl)	180 g/l
— *p*H-ul	5—5,5
— temperatura de lucru	20—25°C
— densitatea catodică de curent	2—5 A/dm^2.

Cu această baie se obțin depuneri cu mare duritate. Din acest motiv se face electroliza la temperatura mediului ambiant. La această temperatură desigur că și densitatea de curent admisă este mai mică. Valoarea *p*H-ului este în concordanță cu aceleași aspecte.

Soluția de electrolit se prepară prin dizolvarea clorurilor în apă distilată încălzită în prealabil la circa 65°C, îndeosebi în cazul prezenței clorurii de calciu a cărei dizolvare are loc cu absorbție de căldură. După dizolvarea clorurilor, se aduce *p*H-ul la 0,8—1,0 prin

adăugarea de acid clorhidric, apoi se introduce şpan de fier degresat şi spălat, care reduce ionii de fier trivalent, la ioni bivalenţi:



$$2Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3Fe^{2+}$$

Procesul de reducere durează 24—48 ore.

Soluţia este apoi filtrată prin saci de pînză antiacidă, impregnaţi cu cărbune activ şi adusă la volumul necesar, cu apă distilată.

Băi de sulfaţi. Sulfatul feros este mai puţin solubil decît clorura, din care cauză nu se pot obţine soluţii prea concentrate şi ca atare densităţile de curent vor fi mai mici. Băile de sulfaţi prezintă, însă. unele avantaje faţă de băile cu clorură: se pot utiliza la temperatura mediului ambiant sau apropiată de aceasta, soluţiile sînt mai stabile, mai puţin sensibile la oxidare şi sînt mai puţin corosive (nu conţin HCl liber în soluţie apoasă, ci H_2SO_4). Tensiunile interne ale depunerilor obţinute din băi de sulfaţi sînt mai reduse, din acest motiv se poate lucra la temperaturi mai scăzute.

De obicei, în baia de sulfat, alături de sulfatul de fier se introduce şi sulfat de amoniu, care, în cazul depunerilor de fier influenţează favorabil: scad tensiunile interne şi creşte duritatea.

Soluţiile de electrolit, constînd din amestec de sulfaţi şi cloruri, se pot folosi cu rezultate bune, fără a se remarca în mod deosebit rolul clorurii, atunci cînd este în cantitate redusă.

B a i a   d e   s u l f a t   f e r o s:

I — sulfat feros ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	240 g/l
— *p*H-ul	2,8—3,5
— temperatura de lucru	30—65°C
— densitatea de curent	4 A/dm² la 30°C
— tensiunea superficială	40 dyn/cm

(Este de dorit să fie agitat catodul)

II — sulfat dublu de fier şi amoniu	240—360 g/l
— *p*H-ul	2,8—5
— temperatura de lucru	25—65°C
— densitatea de curent la 20°C	2 A/dm²
la 65°C	10 A/dm²

(Se recomandă agitarea catodului).

În loc de sulfat dublu de fier şi amoniu, baia se poate prepara folosind 170—250 g/l sulfat feros + 80—120 g/l sulfat de amoniu.

Baia mixtă sulfat-clorură:

— sulfat feros ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	240—250 g/l
— clorură feroasă ($FeCl_2 \cdot 2H_2O$)	25—30 g/l
— clorură de amoniu (NH_4Cl)	20—25 g/l
— *p*H-ul	3,5—5,5
— temperatura de lucru	20—70°C
— densitatea de curent la 20°C	2 A/dm²
la 70°C	10 A/dm²

(Este necesară agitarea).

Băi de fluoborat. Băile de fluoboraţi, ca şi în cazul altor metale, au cunoscut o răspîndire mare între 1940 şi 1950, deoarece se pot obţine soluţii foarte concentrate. Băile de fluoborat au stabilitate bună, conductibilitate electrică ridicată ceea ce permite lucrul cu densităţi ridicate de curent, chiar la temperaturi mai scăzute decît în cazul altor băi.

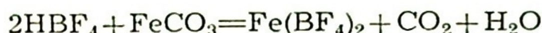
Baia de fluoborat cu viteză mare de depunere, pentru stereotipii

— fluoborat de fier	200—250 g/l
— clorură de sodiu	10 g/l
— *p*H-ul	3—3,4
— temperatura de lucru	57—63°C
— densitatea de curent	2—9 A/dm²
— raportul anod : catod	1 : 1

Prepararea electrolitului: în cuva de electroliză se introduce 2/3 din cantitatea de apă necesară, apoi se adaugă cantitatea de clorură de sodiu. Cînd aceasta s-a dizolvat complet, se adaugă concentratul de fluoborat feros şi se completează cu restul de apă. Se corectează *p*H-ul cu acid fluorhidric sau acid fluoboric şi se supune soluţia la filtrare repetată prin filtru-sac, pe care s-a depus un strat de cărbune activ. În plus, în cazul acestei băi se recomandă şi o purificare prin electroliză selectivă pe catozi pierduţi, cu o densitate catodică de curent de 0,3—0,5 A/dm². Catozii sînt din tablă de fier ondulată sau plisată.

Concentratul fluoboric, dificil de procurat, se poate prepara, sau se procedează la prepararea băii din acid fluorhidric, acid boric, carbonat de fier, clorură de sodiu şi fier metalic, în modul următor: se prepară întîi acidul fluoboric prin amestecare sub agitare şi răcire a soluţiilor apoase de acid fluorhidric şi acid boric, în cantităţile ne-

cesare. Se introduce apoi carbonatul de fier bivalent, tot sub agitare cînd are loc reacţia:



$$2HBF_4+FeCO_3=Fe(BF_4)_2+CO_2+H_2O$$

Cînd nu se mai degajă CO_2, se introduce soluţia apoasă care conţine cantitatea de clorură de sodiu necesară. Se reglează apoi *p*H-ul cu acid fluoboric.

Baia de sulfamat

— sulfamat feros $Fe(SO_3NH_2)_2$	250—350 g/l
— acid boric	20—30 g/l
— *p*H-ul	2—4
— temperatura de lucru	30—50°C
— densitatea de curent	3—10 A/dm²

Aceste băi sînt relativ mai costisitoare, dar dau rezultate mai bune sub aspectul proprietăţilor fizico-mecanice ale depunerilor obţinute.

Prepararea băii este identică cu a băilor de sulfamat de nichel.

III.2.2. Influenţa impurităţilor

În cazul tuturor băilor pentru depunerea electrolitică a fierului, impurităţile organice sînt poate cele mai dăunătoare. Ele fac să crească fragilitatea şi tensiunile interne ale depunerilor. Chiar şi agentul tensioactiv, care este indicat să se folosească pentru a uşura degajarea hidrogenului descărcat la catod, trebuie ales cu grijă şi folosit în cantităţi reduse. Cel mai indicat pare a fi tot lauril-sulfatul de sodiu, în cantităţi care să asigure o tensiune superficială a băii sub 40 dyn/cm.

Dintre impurităţile metalice, zincul şi staniul bivalent fac să crească mult tensiunile interne ale depozitului. Creşterea este liniară şi bruscă, cu concentraţia acestor elemente în baie.

Cromul şi cuprul influenţează mai puţin asupra tensiunilor interne, dar cu creşterea concentraţiei lor în soluţie depozitul se închide la culoare şi se pot forma chiar depuneri rugoase.

În prezenţa ionilor de mangan tensiunea internă scade cu creşterea cantităţii de mangan în baie, dar numai pînă la limita de 0,5 g/l, peste care, dacă creşte în continuare cantitatea de mangan, tensiunea internă creşte din nou, proporţional.

Poate fi considerată impuritate şi prezenţa ionilor Fe^{3+} în baia de electroliză. Aceştia precipită uşor odată cu ridicarea *p*H-ului la catod, provocînd aceleaşi neajunsuri ca şi în cazul nichelului.

Îndepărtarea impurităţilor metalice nu se mai poate face ca în cazul băilor de nichel, prin introducerea apei oxigenate sau permanganatului de potasiu în baie pentru oxidarea compuşilor organici, deoarece ar oxida şi fierul bivalent la fier trivalent, ceea ce nu este de dorit. Din acest motiv, practic îndepărtarea impurităţilor organice se face prin filtrarea continuă a soluţiei de electrolit pe strat de cărbune activ. Întrucît această purificare se bazează doar pe adsorbţie, eficacitatea este mai mare în cazul soluţiilor neîncălzite. Din acest motiv, după prepararea băii este bine să se recircule soluţia prin stratul filtrant un timp mai lung, după care să se supună la electroliză cu catozi pierduţi, cu o densitate catodică de curent de 0,3—0,5 A/dm^2 şi numai după aceea să fie încălzită baia. Din aceleaşi considerente trebuie avut grijă să nu se producă contaminări ale soluţiei pe parcurs.

În ce priveşte impurităţile metalice, acestea se depun pe catozi din tablă de fier (ondulată sau plisată), în timpul electrolizei selective cu catozi pierduţi.

S-a arătat că ionii de fier trivalent pot fi consideraţi ca impuritate, deoarece cu creşterea densităţii de curent *p*H-ul peliculei catodice creşte datorită descărcării ionilor de hidrogen (supratensiunea de descărcare a hidrogenului pe fier şi nichel este mică, v. tabelul 2). În asemenea situaţie există pericolul precipitării hidroxidului feric în vecinătatea catodului, cu toate consecinţele negative asupra formării depozitului metalic.

Evitarea acestor neajunsuri se asigură prin:

— împiedicarea pe cît posibil a oxidării ionilor feroşi la ioni ferici;

— reducerea ionilor ferici la ioni feroşi;

— tamponarea soluţiei de electrolit în scopul împiedicării creşterii exagerate a *p*H-ului în pelicula catodică.

Pentru frînarea oxidării fierului bivalent nu se foloseşte agitare prin insuflare (barbotare) de aer. Mai mult, trebuie avut grijă ca „aerarea“ soluţiei de electrolit să fie redusă la minimum.

Oxidarea nu poate fi totuşi împiedicată complet. În plus, ionii Fe^{2+} pot fi oxidaţi parţial chiar în spaţiul anodic. Din acest motiv, periodic se procedează la reducerea lor prin introducerea în baie de şpan de fier. Pentru ca procesul să decurgă mai uşor se acidulează bine soluţia de electrolit. De exemplu, în cazul băilor de sulfaţi se adaugă circa 8 ml acid sulfuric concentrat pentru 1 l soluţie de electrolit. Şpanul de fier trebuie să fie bine degresat, spălat şi să nu conţină impurităţi, îndeosebi zinc.

Ca agent de tamponare pentru frînarea creșterii *p*H-ului, cel mai indicat este să se folosească acid boric, circa 5—30 g/l. În prezența acidului boric scad și tensiunile interne în depozit. Rolul acidului boric și modul cum acționează sînt la fel ca în cazul băilor de nichel.

III.2.3. Influența parametrilor asupra electrolizei

Principalii parametri care influențează direct caracteristicile depozitului sînt densitatea de curent, temperatura de electroliză și *p*H-ul electrolitului. Este de reținut că influențele se manifestă în același sens în cazul tuturor băilor.

Creșterea densității de curent are ca urmare o creștere a vitezei de formare a germenilor de cristalizare. Ca atare, se formează depozite de structură microcristalină, cu duritate mare. Limita superioară a densității de curent la care se pot obține depuneri corespunzătoare crește cu creșterea temperaturii de electroliză.

La valoare constantă a densității de curent și a *p*H-ului, cu creșterea temperaturii de electroliză crește randamentul catodic de curent și scad mult tensiunile interne ale depozitului. Astfel, tensiunile interne ale unui depozit obținut la 65°C reprezintă o treime din valoarea tensiunilor în cazul electrolizei la 30°C.

La densitate de curent constantă și temperatură constantă, cu creșterea acidității (scăderea *p*H-ului) scade randamentul de curent. Astfel, la *p*H $\simeq$1,2, randamentul catodic de curent este în jur de numai 10%, la *p*H$\simeq$2,0 este de 50—65% și abia la *p*H=2,8 randamentul este bun. În același timp, cu creșterea acidității cresc și tensiunile interne în depozit. Dar *p*H-ul soluției trebuie menținut totuși la valori la care să fie asigurată menținerea ionilor de fier trivalent în soluție.

În general, electrochimia fierului este mai puțin studiată și ceea ce este caracteristic se referă la faptul că în fiecare studiu s-a urmărit obținerea unor depozite cu anumite caracteristici, în vederea unei anumite utilizări. Sub acest aspect, putem spune că de exemplu depunerile de fier pe clișeele de imprimare au scopul de a mări durata de utilizare a acestora. Prin urmare, depunerile vor trebui să aibă duritate mare, granulație fină și să nu prezinte fenomenul de „pitting". Pentru obținerea depozitelor corespunzătoare se va acționa în sensul creării posibilităților de a se lucra cu densități de curent cît mai mari. În același timp, nu se va lucra cu acidități prea mari și se va folosi agent de adaos tensioactiv.

Cînd se urmărește obținerea unui negativ, (depunere galvanoplastică propriu-zisă), fenomenul „pitting" are mai puțină importanță, în schimb are mare importanță lipsa tensiunilor interne. În acest caz se va acționa asupra temperaturii de electroliză sau asupra naturii

băii (constituenților). La depunerea fierului pentru corectarea dimensiunilor unor piese uzate, depozitul trebuie să fie în același timp și dur și maleabil.

Unele caracteristici și comportări comune ale fierului cu nichelul și cobaltul, cum sînt dimensiunile ionice foarte apropiate, cristalizarea în același sistem, comportarea asemănătoare la electroliza soluțiilor conținînd ionii acestor metale, a sugerat ideea obținerii unor aliaje ale fierului cu nichelul și cobaltul, prin depunere electrolitică. În acest mod se îmbină costul redus al fierului și compușilor săi, cu proprietățile fizico-mecanice și fizico-chimice superioare ale celorlalte două metale.

În cele ce urmează se prezintă sumar exemple de obținere a unor asemenea aliaje.

III.2.4. Aliaje fero-nichel

Se poate obține electrolitic aliaj fier-nichel, cu proprietăți excelente și la costuri mai mici decît ale depunerilor de nichel pur. Astfel, o depunere de Fe-Ni pe o elice a fost deosebit de greu de înlăturat cu acid clorhidric, ceea ce denotă codepunerea omogenă a celor două metale.

Conform unui brevet sovietic, se poate obține aliaj Ni-Fe dintr-o baie cu următoarea compoziție:

— fluoborat de nichel	180—230 g/l
— fluoborat de fier	10—30 g/l
— acid fluoboric	50—70 g/l
— acid boric	2—8 g/l
— zaharină	0,4—2 g/l

Se lucrează la 15—28°C. *p*H-ul băii este de 1,6—3,9, densitatea catodică de curent 0,5—5 A/dm^2.

III.2.5. Aliaje fero-cobalt

Aliajele nichel-cobalt obținute prin depunere electrolitică sînt recunoscute ca fiind de o mare valoare utilitară în electroformare și sînt studiate mai mult decît aliajele fier-cobalt. Totuși, cobaltul conferă și aliajelor cu fierul duritate și aspect, fără a influența sensibil tensiunile interne. Probabil că asemenea aliaje vor cunoaște dezvoltare, dat fiind faptul că apar în ultima vreme nu numai studii, dar și destul de multe patente privind codepunerea electrolitică a fierului cu cobaltul.

Băile, ca şi în cazul aliajelor fier-nichel, sînt în general pe bază de fluoboraţi, cu *p*H acid (în jur de 3) şi lucrînd cu densităţi de curent pînă la 10 A/dm^2.

III.3. Băi de cromare dură

De obicei cromarea este o operaţie simplă şi se pot obţine piese decorative cromate în numai cîteva secunde. Cînd, însă, este vorba de cromare dură şi se cer depuneri de crom cu grosime de ordinul milimetrilor, operaţia devine o problemă şi doar operatori cu multă experienţă şi cu pregătire profesională corespunzătoare reuşesc să se descurce.

În cazul în care cromarea se aplică pe piese confecţionate prin îmbinarea mai multor metale (nichel-zamac, cupru-zamac), cum este cazul de obicei în galvanoplastie, operaţia devine şi mai dificilă, încît chiar o pregătire competentă şi un mod de lucru atent, nu elimină complet posibilitatea unor nereuşite.

Oricum, cromarea dură este necesară şi în plus, implică obligatoriu straturi groase de crom. În această situaţie, tehnica de lucru trebuie în mod obligatoriu să fie stăpînită de către cei ce lucrează în galvanoplastie.

III.3.1. Componenţii băii

Spre deosebire de alte procese electrolitice în care depunerea aceluiaşi metal poate fi obţinută din băi cu compoziţie diferită, în cazul cromului se utilizează în exclusivitate anhidrida cromică în calitate de debitor de ioni de crom. Baia de electroliză este, pe cît de simplă, din punct de vedere al compoziţiei, pe atît de complexă, din punct de vedere al proceselor.

O baie de cromare conţine anhidridă cromică între 150 şi 300 g/l dizolvată în apă deionizată şi un catalizator fără de care depunerea cromului este imposibilă. În majoritatea cazurilor catalizatorul este ionul SO_4^{2-}, introdus în baie sub formă de acid sulfuric, în asemenea cantitate, încît raportul Cr^{6+}: SO_4^{2-} să fie egal cu 50 : 1, sau exprimat sub forma acizilor cromic şi sulfuric, raportul să fie egal cu 100 : 1. Cantitatea de catalizator (acid sulfuric) în baie depinde, prin urmare, de cantitatea de anhidridă cromică. Nu depăşeşte însă 4 g/l.

Dacă în cazul majorităţii băilor de electroliză se pot obţine depozite metalice la catod, chiar la densităţi mici de curent, fiind limitată de obicei valoarea maximă a densităţii de curent, în cazul cromului există şi o densitate de curent minimă, sub care nu este posi-

bilă depunerea cromului metalic. Multe complicaţii, în cazul depunerii electrolitice a cromului, au fost legate de acest aspect, cu atît mai mult, cu cît curba de polarizare catodică este deosebit de greu de reprodus. Cert este însă, că sub densitatea de curent limită inferioară, la catod se va putea degaja hidrogen, dar nu se va depune

Tabelul 6

Valori ale densităţii de curent pentru obţinerea depunerilor de crom, la diferite temperaturi

Temperatura °C	Densităţile de curent în A/dm² corespunzătoare unor randamente de curent de:		
	10%	13%	20%
25	3	4	9
30	4	6	12
35	5	7,5	16
40	6	10	20
45	7,5	12,5	29
50	10	16	40
55	13	20	54
60	16	27	76

metal. Dar şi la densităţi prea mari de curent apar neplăceri. Depunerea devine rugoasă, casantă, neaderentă. Intervalul între cele două limite ale densităţii de curent devine cu atît mai strîns, cu cît se urmăreşte obţinerea unor depozite mai groase, ceea ce este specific cromării dure.

Practica de peste 100 de ani în domeniul cromării, precum şi numeroasele studii efectuate în această direcţie, au condus la stabilirea unor criterii care, fiind respectate întocmai, conduc — fără echivoc — la depuneri de calitate.

Concentraţia optimă de anhidridă cromică în baia de cromare este de 250 g/l. Acidul sulfuric se adaugă în baie pînă la obţinerea unei cantităţi de 1,25 g/l.

Densitatea de curent se alege, în funcţie de temperatura de lucru, în aşa fel încît randamentul de curent să fie cuprins între 10 şi 20% în cazul depunerilor subţiri şi între 12 şi 14% în cazul depunerilor groase, valoarea optimă fiind de 13%. În tabelul 6 sînt date valori ale densităţii de curent, la care corespund randamentele de curent în limitele cărora se pot obţine depuneri de calitate, la diferite temperaturi.

Din tabel se observă că în cazul depunerii electrolitice a cromului, randamentul de curent creşte cu creşterea densităţii de curent. În

continuare se va analiza acest aspect prin prisma relaţiei care exprimă puterea de pătrundere:

$$P_p = \left[1 - \frac{\eta_a}{\eta_d}\left(1 - \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_d}{Ed}\right)\right]$$

În punctele catodice mai apropiate de anod, densitatea de curent este mai mare. Dacă în cazul altor metale aceasta se repercutează asupra randamentului de curent în sensul scăderii lui şi implicit a creşterii polarizaţiei în aceste puncte, în cazul cromului, cu creşterea densităţii de curent, creşte randamentul de curent, deci $\eta_a \gg \eta_d$. În acelaşi timp, ε_a nu creşte sensibil faţă de ε_d încît diferenţa $\varepsilon_a - \varepsilon_d$ este neglijabilă faţă de E_d.

Pe de altă parte, aşa cum s-a arătat, sub anumite limite ale densităţii de curent nu se depune crom metalic la catod; rezultă evident că băile de cromare lucrează în condiţii de putere de pătrundere foarte slabă. Date fiind condiţiile riguroase impuse de obţinerea unor depozite de calitate, nu se poate interveni pentru ameliorarea acestei puteri de pătrundere prin parametrii tehnologici obişnuiţi. Există, prin urmare, riscul ca în cazul unor catozi profilaţi depunerea să se producă masiv pe proeminenţe şi să nu se depună metal pe adîncituri.

Singurul remediu constă în a folosi anozi profilaţi, astfel încît datorită arhitecturii anodului, densitatea reală de curent să nu difere sensibil în diferitele puncte (zone) ale catodului, de valoarea care dă randamentul de curent pentru care se obţin depuneri de calitate. În aceste condiţii $\eta_a \simeq \eta_d \simeq 13\%$.

Temperatura optimă de lucru în cazul băilor de cromare este 55°C, recomandîndu-se o densitate de curent de 35 A/dm^2. Densitatea de curent recomandată nu corespunde exact randamentului de curent de 13%, dar cum limita inferioară este mai strînsă, lucrul la valoarea de mai sus asigură o depunere bună în toate punctele catodului, în măsura în care relieful nu este exagerat de pronunţat.

Anozii în băile de cromare pot fi din fier, plumb sau plumb cu antimoniu. Fierul ca anod impurifică baia şi cu toate că pentru cantităţi mici de fier în baie, efectul este neimportant, cînd se urmăreşte obţinerea unor depuneri groase, nu este indicată folosirea unor astfel de anozi.

Cel mai indicat material anodic este plumbul cu un conţinut de 7% antimoniu. Nu se utilizează anozi din crom metalic pentru că dizolvarea anodică a cromului se face cu randament de curent mult mai mare decît depunerea lui la catod şi, ca urmare, baia s-ar îm-

bogăţi rapid în ioni de crom. Pe de altă parte, cromul metalic este un material scump. Folosind anozi din plumb, procesul se desfăşoară în condiţii de electroliză cu anozi insolubili. Prin urmare, depunerea de metal la catod se face exclusiv pe seama ionilor de crom din soluţie, cauzînd scăderea concentraţiei lor în baie. Din acest motiv se impune completarea periodică a conţinutului în anhidridă cromică a soluţiei. Pentru un control expeditiv, în tabelul 13 sînt date valori ale conţinutului în CrO_3 în funcţie de densitatea soluţiei.

Depunerile de crom se aplică în primul rînd pentru duritatea lor ca acoperiri anticorosive, pentru comportarea foarte bună la frecare şi în unele aplicaţii pentru hidrofilia şi oleofobia cromului. Duritatea depozitelor de crom este remarcabilă, putînd ajunge pînă la 1 000 în scara Brinell, iar în mod curent valori peste 900 HB. Modul cel mai simplu, deşi rudimentar, de încercare a durităţii stratului de crom este cu un bomfaier sau cu pila. În cazul în care duritatea este peste 900 HB, nu rămîn urme pe depunere.

De multe ori se face greşeala de a încerca duritatea depunerii de crom cînd grosimea stratului este atît de mică, încît de fapt, se testează caracteristicile metalului de bază.

Viteza de depunere a cromului dintr-o baie, conţinînd 250 g/l anhidridă cromică, este de circa 25 µm/h şi pentru încercare este necesar să se ajungă la o grosime a stratului depus de cel puţin 50—100 µm pentru ca depozitul să prezinte caracteristicile metalului depus şi nu ale metalului de bază.

III.4. Băi de cuprare

În anul 1837 Iacobi obţine primele piese galvanoplastice, dintr-o soluţie de sulfat de cupru şi de aceea odată cu aceasta se poate considera că a apărut galvanoplastia. Foarte curînd tehnica galvanoplastică în cupru, datorită accesibilităţii materialelor, tehnicii relativ simple precum şi altor proprietăţi, a pătruns în atelierele meşteşugăreşti, înlocuind munca migăloasă şi pretenţioasă pe care o solicită în general producerea unor obiective de artă sau în scopuri decorative. După anul 1900, aplice decorative, încrustaţii în mobilă, vase de tot felul, executate pe cale galvanoplastică, nu mai reprezentau o raritate.

Cu toate că în prezent nichelul, datorită îndeosebi aspectului aplicabilităţii în tehnică, face concurenţă serioasă, ponderea cea mai mare în galvanoplastie continuă să o deţină cuprul, din următoarele considerente: depunerile de cupru au tensiuni interne extrem de mici; băile pot fi alese în aşa fel încît să nu pună probleme nici sub

aspectul toxicității nici sub cel al accesibilității. Întreținerea băilor nu pune probleme deosebite, cu atît mai mult cu cît impuritățile în cantități mici jenează mult mai puțin decît în cazul depunerii altor metale. Adăugînd faptul că folosirea unor densitățíi de curent ridicate nu numai că nu deranjează, dar este de dorit pentru depunerea cuprului, singurul inconvenient care apare este duritatea mai mică a depunerilor decît în cazul altor metale.

III.4.1. **Constituenții băilor**

În cazul depunerii electrolitice a cuprului în scopuri galvanoplastice, ionii de cupru necesari în soluția de electrolit sînt asigurați prin utilizarea sulfatului, fluoboratului, pirofosfatului, sau sulfamatului de cupru. Corelînd costurile, accesibilitatea, viteza de depunere și calitatea depozitelor, în cazul cuprului băile acide pe bază de sulfați și îndeosebi, cele pe bază de fluoborați, sînt de preferat în scopuri galvanoplastice. Băile acide pe bază de sulfat de cupru sînt mai puțin costisitoare, în schimb băile pe bază de fluoborat permit a se lucra în condiții analoage, cu densități de curent pînă la de două ori mai mari. Acest aspect nu este de neglijat în cazul depunerilor galvanoplastice, depuneri de durată, dată fiind grosimea stratului ce trebuie obținut. Ori, densitatea de curent înseamnă în ultimă instanță viteza de depunere.

Oricare dintre sărurile de cupru menționate ar constitui unul dintre componenții de bază ai băii, pentru ca electroliza să decurgă fără inconveniente, în special pentru a frîna formarea de oxid cupros la electrozi, cel de al doilea component trebuie să fie acidul, avînd anionul comun cu al sării de cupru utilizată.

Prin introducerea acidului crește conductibilitatea băii, scade gradul de disociere a sării de cupru, se frînează formarea de săruri cuproase, insolubile, care perturbează procesele la electrozi.

Dat fiind potențialul de electrod al cuprului destul de electropozitiv, pericolul descărcării catodice a hidrogenului nu apare decît eventual la densități foarte mari de curent.

III.4.2. **Influența impurităților**

Impuritățile dintr-o baie de cuprare pot proveni fie din constituenții băii (sarea de cupru, acidul folosit și apa în care se dizolvă sarea de cupru), fie din anozi, sau accidental. Ele pot fi de natură diferită și pot influența calitatea depunerii în mare măsură, după locul pe care îl ocupă în scara potențialelor normale față de cupru.

O primă categorie de impurități posibile o constituie metalele care preced cuprul în scara potențialelor normale: Fe, Co, Ni, Sn,

Pb, Zn. Aceste metale, prezente de obicei în anozi, trec în soluţie sub formă de ioni. Datorită potenţialului lor mult mai electronegativ, nu se descarcă la catod, dar cu timpul se acumulează în baie. Dintre ele, plumbul în băile pe bază de sulfat, este precipitat de către acidul sulfuric, putînd, fie să se depună, cînd nu jenează, fie datorită agitării, să se menţină în suspensie şi să ajungă la catod unde acţionează ca orice particulă solidă (v. mecanismul formării depunerilor p. 34).

Cînd în soluţie se acumulează nichelul, cobaltul şi zincul, procesele catodice nu sînt perturbate. Fierul, datorită uşurinţii oxidării şi reducerii lui în treptele de valenţă 2—3 poate contribui la scăderea randamentului de curent. Staniul are influenţă favorabilă prin faptul că, avînd şi el două stări de valenţă, reduce arsenitul de cupru sau formează compuşi insolubili cu acidul arsenios, aceşti compuşi putînd fi prezenţi în baie, fie din acizi, fie din anozi.

Cînd concentraţia în fier atinge cîteva grame la litru, perturbaţiile sînt apreciabile şi trebuie procedat la eliminarea lui, în acelaşi mod ca şi în cazul băilor de sulfat de nichel. În acelaşi timp se vor elimina şi celelalte elemente sub formă de hidroxizi. Practic, se oxidează fierul din soluţie la fier trivalent prin introducere de permanganat de potasiu, se ridică *p*H-ul soluţiei la circa 7, prin introducere de carbonat sau hidroxid de cupru, după care se separă prin filtrare hidroxizii metalici precipitaţi. Excesul de permanganat se neutralizează cu apă oxigenată şi se readuce soluţia la *p*H-ul necesar, prin introducerea acidului corespunzător (H_2SO_4, HSO_3NH_3, HF etc.).

O a doua categorie de impurităţi o constituie metalele care în scara tensiunilor normale sînt plasate în urma cuprului; Au, Ag, Pt, Se, Te. Dacă aceste impurităţi sînt prezente în anozi, ele nu se dizolvă anodic, ci vor cădea în nămolul anodic. Dacă însă, sînt prezente în soluţie (de exemplu Se şi Te ar putea fi prezente în acidul sulfuric), ele vor trece pe catod încă de la începutul electrolizei, baia purificîndu-se de la sine.

A treia şi mult mai nedorită decît primele două, este grupa elementelor a căror potenţial de electrod este destul de apropiat de cel al cuprului şi care în soluţie hidrolizează puternic. Deosebit de nedoriţi sînt mai ales: As, Sb, Bi. Din momentul în care aceste elemente apar în soluţia de electrolit sub formă de cationi, există pericolul încorporării lor în depozitul catodic, alterîndu-i acestuia toate proprietăţile mecanice. Pentru aceste impurităţi nu pot fi aplicate procedee eficace pentru îndepărtarea lor din soluţie. Din acest motiv trebuie avut grijă ca aceste elemente să nu fie prezente nici în componenţii băilor, nici în anozi. Totuşi, dacă apar, efectul lor nefavorabil se

poate atenua în mare măsură prin menținerea riguroasă a valorii concentrației sulfatului de cupru și a acidului sulfuric.

În anozi pot exista impurități ca Cu_2O, Cu_2S, Cu_2Se, și Cu_2Te. Acestea trec de obicei în nămolul anodic și în timp sînt atacate de acidul sulfuric cu formare de sulfat de cupru, încît nu pun probleme.

Probleme deosebite pune în special ionul Cl^- dacă este prezent în soluția de electrolit, întrucît favorizează formarea de clorură cuproasă insolubilă, atît la catod cît și la anod, perturbînd ambele procese electrodice, și contribuind astfel direct la formarea unor depuneri casante. Totuși, în cantități foarte mici, clorul contribuie la obținerea unor structuri catodice fine, prin acțiunea clorurii cuproase, în mod analog cu cea a NiOH în cazul descărcării directe a $(NiOH)^+$ din băile de nichelare. Pe de altă parte, clorul contribuie la scoaterea din soluție a ionilor de stibiu. Totuși, îndată ce se depășește o valoare minimă a concentrației Cl^-, efectele negative devin predominante.

Proveniența clorului poate fi atribuită îndeosebi apei utilizate.

III.4.3. **Băi pe bază de sulfat de cupru**

Acestea sînt utilizate și studiate de foarte mult timp. Compoziția lor este extrem de simplă. Sarea care asigură ionii metalici în soluție este sulfatul de cupru. Al doilea component de bază al acestor băi, este acidul sulfuric. Nici un alt adaos nu este necesar în aceste băi, pentru scopuri galvanoplastice. Se adaugă uneori tiouree în cantități reduse (cîteva grame la litru) în scopul obținerii unor depuneri mai netede. Trebuie avut grijă însă, că o soluție de electrolit de cuprare, dacă este folosită imediat după introducerea tioureii, în depozitul ca-

Tabelul 7

Conductibilitatea (în Siemens) amestecurilor sulfat de cupru-acid sulfuric, la 25°C

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ g/l	Conductibilitatea în amestec cu H_2SO_4, g/l				
	0	50	100	150	200
0	—	0,2165	0,4069	0,5559	0,6687
50	0,0148	0,1977	0,3714	0,5114	0,6195
100	0,0252	0,1868	0,3480	0,4815	0,5729
150	0,0333	0,1772	0,3214	0,4392	0,5256
200	0,0402	0,1750	0,3017	0,4087	0,4852

todic vor fi înglobate cantități de sulf, nedorit. Pentru a se obține rezultatele scontate, trebuie ca, după introducerea tioureii, baia să fie menținută la circa 60°C timp de 90 ore și numai după aceasta să se treacă la electroliză pentru depunerea cuprului la catod. Prin men-

ținerea tioureii în prezența ionilor cuprici, în condițiile menționate se formează compuși care nu vor mai permite depunerea sulfului la catod, în schimb vor avea efect favorabil asupra calității depunerii.

Baia de cuprare pe bază de sulfat, ca soluție de electrolit pe bază de sare simplă, are o putere de pătrundere cu atît mai mare cu cît conductibilitatea soluției este mai mare. Din tabelul 7 se vede că valoarea conductibilității crește cu cantitatea de acid sulfuric liber.

Dar acidul sulfuric, ca acid cu anion comun cu al sării de cupru (sulfatul) va influența nu numai asupra gradului de disociere, ci și asupra solubilității acesteia. Într-adevăr, acest aspect rezultă clar din datele prezentate în tabelul 8.

Întrucît, după cum s-a văzut, este de dorit în general ca în baie să existe o cantitate cît mai mare din sarea care furnizează ionii metalici ce se depun pe catod, trebuie aleasă o soluție de compromis între o conductibilitate maximă și o concentrație optimă în sulfat de cupru. Ca urmare a unei astfel de aprecieri, în general se lucrează cu băi de următoarea compoziție:

— sulfat de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 240—250 g/l
— acid sulfuric (H_2SO_4) 60— 75 g/l.

Dintr-o asemenea baie se pot obține depozite de cupru de calitate, în straturi groase, la temperatura camerei, dacă se lucrează cu agitare, putîndu-se aplica densități de curent de pînă la 20 A/dm^2.

Tabelul 8

Solubilitatea sulfatului de cupru în prezență de acid sulfuric liber, la 25°C

Solubilitatea $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,g/l	Adaos de H_2SO_4,g/l
347,4	7,3
328,7	20,6
306,6	42,5
289,5	65,9
272,1	91,9
268,6	93,8
229,2	150,8
205,7	179,8

Proprietățile depunerilor de cupru obținute din soluții de sulfat au fost larg studiate, datorită în bună parte ușurinței obținerii lor. Din punct de vedere al calităților ce se cer unei depuneri de cupru galvanoplastic, interesează în ce măsură proprietățile mecanice sînt

afectate de parametrii electrolizei. De aceea mai jos se amintesc influențele ce acționează:

— agitarea electrolitului face să crească mult duritatea depunerii;

— cu creșterea densității de curent, crește duritatea depunerii; rezistența la rupere scade cu creșterea densității de curent și, de asemenea, scade elongația;

— cantitatea de acid sulfuric are influență neînsemnată asupra durității;

— temperatura scade duritatea, îndeosebi în cazul băilor fără agitare.

Prepararea băilor pe bază de sulfat de cupru nu pune probleme.

III.4.4. Băi de fluoborat de cupru

Marele avantaj pe care aceste băi îl prezintă rezidă în marea solubilitate a sării de cupru, fapt ce permite obținerea unor depuneri de calitate, lucrînd cu densități de curent foarte mari și utilizînd băi foarte concentrate. Se pot prepara, de exemplu, băi de fluoborat de cupru cu un conținut de 180 g de cupru/l, pe cînd în băi pe bază de sulfat de cupru nu se poate ajunge nici la 100 g cupru/l.

Ca anozi se preferă cuprul pur, laminat, care dă mai puțin nămol anodic la utilizare. Randamentele, atît catodic cît și anodic sînt foarte apropiate de 100%, astfel că raportul catod : anod nu e nevoie să fie diferit de unitate.

Puterea de pătrundere a băii este bună, iar excesul de acid fluoboric poate varia în limite largi, fără inconveniente. Totuși, peste o anumită concentrație limitează densitatea maximă admisibilă de curent.

Datorită stabilității compușilor, se poate ridica temperatura băii, în scopul măririi conductibilității, fără să apară efecte nedorite.

Compoziția unei băi de cuprare pe bază de fluoborat este:

— fluoborat de cupru $Cu(BF_4)_2$		300—600 g/l
— acid fluoboric (HBF_4)		30— 60 g/l
— acid boric (H_3BO_3)		30— 60 g/l
— densitatea de curent	.pînă la	40— 50 A/dm²
— temperatura		20— 90°C

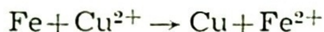
Din valorile prezentate se vede că se poate lucra în limite largi, păstrînd un anumit raport optim al componenților. Densitatea maximă de curent va fi în funcție de concentrația în fluoborat și de temperatură.

Prepararea băii (dacă nu se găsește în comerț ca atare) se face în modul următor: într-un vas căptușit în interior cu material rezistent la acidul fluorhidric sau, chiar în cuva de electroliză, se introduce jumătate din apă necesară, apoi soluția de acid fluorhidric. Se adaugă apoi încet soluția de acid boric, preparată separat prin dizolvarea acidului boric în apă distilată caldă, sub agitare. După terminarea reacției de formare a acidului fluoboric, se introduce cantitatea necesară de cupru sub formă de carbonat, de asemenea sub agitare, pentru a înlesni degajarea bioxidului de carbon rezultat din reacție.

III.4.5. **Băi de pirofosfați de cupru**

Spre deosebire de băile de cuprare prezentate, băile de pirofosfat sînt băi alcaline.

Din băi de sulfat de cupru, de exemplu, se poate depune electrolitic cuprul, obținîndu-se depuneri de calități corespunzătoare celor mai multe scopuri, dar depunerea se poate face numai dacă modelul a fost conductibilizat cu argint sau cupru. Dacă modelul este metalic, confecționat din oțel sau din aliaje ușor fuzibile, depunerea nu se poate face direct. La introducerea unui asemenea model în baia de electroliză, are loc cu viteză mare reacția de deplasare a ionilor de cupru din soluție, către metalele respective, în cazul oțelului către fier:



$$Fe + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Fe^{2+}$$

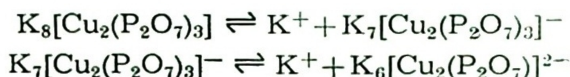
Fierul, cobaltul, nichelul, zincul, staniul etc., metale mult deasupra cuprului în scara tensiunilor normale, au tendința să scoată ionii de cupru din soluție, trecînd metalele respective în loc, sub formă de ioni.

Cuprul metalic depus în acest mod este spongios, nu constituie un depozit metalic cu proprietăți mecanice care să poată fi luate în considerație.

Pentru a putea depune cuprul pe asemenea modele, de exemplu pe oțel, sub formă de depozit corespunzător, trebuie format un prim strat de cupru, în condiții în care polarizarea cuprului este deosebit de mare, aducînd potențialul de descărcare a ionilor de cupru din soluție la valori mai electronegative decît potențialul metalului din care este confecționat modelul. Aceasta se poate realiza, ca și în cazul argintului, prin complexarea puternică a ionilor de cupru. Practic, în acest scop au fost folosite timp îndelungat băile pe bază de cianuri.

În ultimul timp, precuprarea modelelor de oțel se face din băi de pirofosfați.

Pirofosfatul de cupru ca atare este insolubil, însă se dizolvă în soluţii de pirofosfaţi ai metalelor alcaline, formînd compuşi complecşi cu grad de disociere foarte mic. În acest mod, ionii de cupru în soluţie sînt într-o concentraţie atît de redusă, încît potenţialul lor de descărcare pe catod este mai electronegativ decît potenţialul normal al metalelor din care sînt confecţionate modelele. Pentru ilustrare, se prezintă primele două trepte de disociere a complexului de pirofosfat de cupru şi potasiu:



$$K_8[Cu_2(P_2O_7)_3] \rightleftharpoons K^+ + K_7[Cu_2(P_2O_7)_3]^-$$

$$K_7[Cu_2(P_2O_7)_3]^- \rightleftharpoons K^+ + K_6[Cu_2(P_2O_7)]^{2-}$$

Baie de cuprare pe bază de pirofosfaţi

— pirofosfat de cupru ($Cu_2P_2O_7$)	80—120 g/l
— pirofosfat de potasiu ($K_4P_2O_7$)	250—400 g/l
— amoniac	2—5 g/l
— *p*H-ul	8—9
— densitate de curent	1—6 A/dm²
— temperatura de lucru	40—60°C

Trebuie să se ţină seama de faptul că băile de cuprare pe bază de pirofosfaţi sînt sensibile la impurităţi organice, îndeosebi la ulei. Eliminarea lor din baie se face cu cărbune activ.

Datorită costului şi altor aspecte legate de utilizarea unei asemenea băi, este bine ca atelierul de galvanoplastie să o folosească numai pentru precuprări, continuarea cuprării în vederea formării de depuneri în straturi groase rămînînd să se facă într-o baie simplă, acidă.

III.5. Băi pentru depunerea argintului

Galvanoplastia argintului a fost dezvoltată îndeosebi în scopul multiplicării unor obiecte decorative, bijuterii, obiecte de artă.

Depunerea electrolitică a argintului pune anumite probleme de ordin tehnic. Fiind metal foarte electropozitiv ($\varepsilon^\circ_{Ag}=0,799$ V) este deplasat din soluţie de către aproape toate metalele, depunîndu-se cu viteză mare, dar sub formă pulverulentă, fără coeziune. Pentru evitarea acestui neajuns ar trebui deplasat potenţialul de electrod spre valori electronegative, prin scăderea concentraţiei ionilor Ag^+ în soluţie. Practic acest lucru este posibil în cazul folosirii sărurilor complexe, cum sînt cianurile duble, dar nu este posibil în cazul sărurilor simple.

Toxicitatea băilor cianurice pentru depunerea argintului a stimulat înlocuirea lor cu alte băi, netoxice. Au fost studiate băi pe bază de azotat, sulfat, perclorat, clorat, metilsulfat, lactat, glicerobenzoat etc. Pînă în prezent, însă, în cazul argintului nu a putut fi găsită o baie care să rivalizeze cu băile de cianuri duble de argint și metal alcalin. Sînt totuși unele băi de argint necianurice care permit obținerea unor depuneri corespunzătoare. În continuare vor fi prezentate aceste băi, alături de băile pe bază de cianuri.

III.5.1. Băi de fluoborat de argint

Din băi pe bază de fluoborat de argint se pot obține depuneri comparabile ca valoare cu cele obținute din băi de cianuri duble. Inconvenientul principal constă în faptul că datorită fenomenului de deplasare pentru obținerea unor depuneri bune este necesară depunerea inițială a unui strat subțire de argint din băi cianurice, peste care se continuă apoi depunerea de argint în bune condiții din baia de fluoborat. Pentru depunerea argintului din băi de fluoborați se indică două rețete care permit obținerea unor depuneri cu o structură foarte fină și în care atacul anozilor este bun, iar randamentul catodic apropiat de unitate.

I. Acid fluorhidric (50% conc.) . . . .125 ml/l
— Carbonat de argint . . . . . 85 g/l
— Acid boric . . . . 75 g/l
— Carbonat de potasiu . . . . 10 g/l
— Densitatea de curent . . . .0,45 A/dm²
— Temperatura de lucru . . . .20—25°C

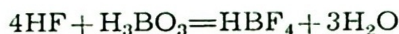
II. Acid fluorhidric (50% conc.) . . 87 ml/l
— Carbonat de argint . . . . .22,5 g/l
— Acid boric . . . . 52 g/l
— Carbonat de potasiu . . . . 35 g/l
— Fluorură de sodiu . . . . . 10 g/l
— Densitatea de curent . . . .0.45 A/dm²
— Temperatura de lucru . . . .20—25°C

Aceste băi au o putere de pătrundere bună, ceea ce este un aspect foarte rar în cazul băilor de argint, altele decît cele pe bază de cianuri.

Inconvenientul prezentat de aceste băi, în afară de necesitatea preargintării în soluție de cianură dublă de argint și potasiu, constă în

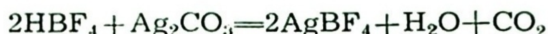
numărul relativ mare de componenţi, fapt ce îngreunează controlul analitic şi implicit corectarea băilor.

Baia se prepară în cuva de electroliză. Se introduce jumătate din cantitatea de apă necesară, apoi cantitatea stabilită de acid fluorhidric. Separat, în apă caldă, se dizolvă cantitatea necesară de acid boric şi soluţia obţinută se toarnă sub răcire, de asemenea în cuvă. Are loc formarea acidului fluoboric:



$$4HF + H_3BO_3 = HBF_4 + 3H_2O$$

În continuare, în cuvă se introduce carbonatul de argint, care reacţionează cu acidul fluoboric:



$$2HBF_4 + Ag_2CO_3 = 2AgBF_4 + H_2O + CO_2$$

Cînd nu se mai degajă CO_2, se introduce carbonatul de potasiu şi respectiv fluorura de sodiu şi se completează apa conform reţetei. Este bine ca prepararea băii să se facă sub agitare mecanică. Soluţia obţinută se filtrează prin strat de cărbune activ, după care este aptă pentru electroliză.

Prezenţa carbonatului alcalin în constituţia băii contribuie la formarea unor cristale mai mici şi mai regulate.

III.5.2. **Băi de iodură de argint**

Este cunoscut faptul că halogenurile de argint cu excepţia fluorurii, sînt insolubile. Iodura de argint se dizolvă însă într-un exces de iodură de potasiu. De fapt se formează un ion complex care conţine şi ionul de argint. Disocierea electrolitică se produce în trepte, ceea ce permite utilizarea unor soluţii cu conţinut relativ mare de argint, concentraţia ionilor Ag^+ rămînînd totuşi foarte mică, analog soluţiilor de cianuri duble. Se pot obţine, prin urmare, depuneri cu structură foarte fină.

O asemenea baie lucrează la 25°C, cu o densitate de curent de 1 A/dm^2 şi conţine 23,8 g argint/l, 520 g iodură de potasiu/l şi 60 g acid citric/l, permiţînd obţinerea unor depuneri excelente, cu un randament de curent de 80—90%. Acidul citric poate fi înlocuit cu acid sulfuric. De exemplu, baia care conţine 26 g argint, 570 g iodură de potasiu şi 2,5 g acid sulfuric la litru dă depuneri cu granulaţie comparabilă cu cea a depunerilor obţinute din băi de cianură dublă.

O baie care foloseşte densităţi mai mici de curent, conţine:

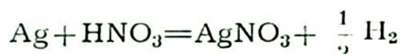
- — sare complexă de argint, K_2AgI_3 . . 80—100 g/l
- — iodură de potasiu, KI . . . . . .250—300 g/l
- — densitatea de curent . . . . . . 0,2 A/dm^2
- — temperatura de lucru . . . . . . 20— 25°C

Această baie are un randament de curent de 98—99%.

Băile pe bază de ioduri prezintă toate avantajele băilor de cianuri duble. Nu s-au extins în aceeași măsură datorită costului ridicat al iodurii de potasiu.

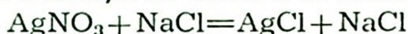
Prepararea băii se face în mai multe etape:

a) Prepararea azotatului de argint; dacă nu se poate procura ca atare, se obține prin simpla dizolvare a argintului metalic în acid azotic:



$$Ag+HNO_3=AgNO_3+\frac{1}{2}H_2$$

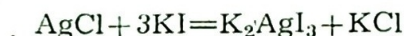
b) Prepararea clorurii de argint; în vas protejat contra luminii (îmbrăcat în hîrtie neagră) sau în încăpere cu lumină roșie (tip cameră foto) se obține prin amestecarea, sub agitare, a soluției apoase de azotat de argint cu o soluție de clorură de sodiu:



$$AgNO_3+NaCl=AgCl+NaCl$$

Clorura de argint se separă prin filtrare, tot la adăpost de lumină.

c) Prepararea iodurii complexe prin tratarea clorurii de argint cu cantitatea corespunzătoare, conform rețetei, de iodură de potasiu:



$$AgCl+3KI=K_2AgI_3+KCl$$

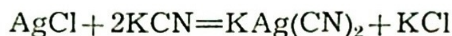
Clorura de potasiu rezultată din reacție rămîne în soluția de electrolit, ceea ce constituie un neajuns. Ionii Cl^- merg la anod unde, spre deosebire de cazul anozilor de nichel, în cazul argintului, pot contribui la formarea unei cruste de AgCl care mărește rezistența electrică a circuitului, iar pe de altă parte perturbează dizolvarea corespunzătoare a anozilor. Anularea efectului ionilor de clor se asigură prin exces de iodură de potasiu, care va dizolva clorura de argint ce eventual se formează. Din acest motiv corectarea băilor constă mai ales în menținerea unei concentrații ridicate în iodură de potasiu.

III.5.3. Băi de cianură dublă de argint și metal alcalin

Constituenții de bază a unei asemenea băi sînt:

— cianură dublă de argint și metal alcalin;
— cianură alcalină liberă;
— carbonat alcalin.

Prepararea unei asemenea băi este analoagă celei pe bază de iodură:



$$AgCl+2KCN=KAg(CN)_2+KCl$$

Clorura de potasiu rămîne și în acest caz în soluția de electrolit, incît este necesar un exces de cianură de potasiu. Datorită includerii argintului în ioni complecși, potențialul de electrod este mult deplasat spre valori electronegative, concentrația ionilor Ag^+ fiind foarte mică, cum se poate vedea din tabelul 9.

Tabelul 9

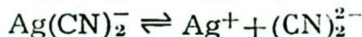
Concentrația ionilor de argint și potențialul de electrod în soluții de cianuri

$KAg(CN)_2$, g/l	KCN liberă, g/l	Concentrația în ioni Ag^+ ion-g/l	Potențialul de echilibru, V
6,25	0	$1{,}6 \cdot 10^{-10}$	+0,225
12,50	0	$99{,}2 \cdot 10^{-11}$	+0,210
25,0	0	$3{,}2 \cdot 10^{-11}$	+0,183
50,0	0	$8{,}8 \cdot 10^{-12}$	+0,150
100,0	0	$2{,}6 \cdot 10^{-12}$	+0,119
	0	$8{,}8 \cdot 10^{-12}$	+0,150
	1,625	$4{,}9 \cdot 10^{-18}$	−0,217
	3,25	$1{,}0 \cdot 10^{-18}$	−0,257
50,0	6,50	$1{,}7 \cdot 10^{-19}$	−0,303
	16,25	$1{,}2 \cdot 10^{-20}$	−0,369
	32,50	$1{,}4 \cdot 10^{-21}$	−0,425

Cifrele din tabel arată că în lipsa cianurii alcaline libere, concentrația în ioni Ag^+ crește cu diluția. Cianura liberă acționează asupra gradului de disociere conform reacțiilor:



$$KAg(CN)_2 \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + K^+$$



$$Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons Ag^+ + (CN)_2^{2-}$$

deplasînd echilibrele de la dreapta spre stînga.

Se observă de asemenea că potențialul static al argintului poate atinge valori electronegative apreciabile.

În asemenea soluții suferă modificări potențialul static și al altor elemente. În tabelul 10 se prezintă comparativ, valori ale potențialelor statice ale diferitelor elemente în soluții de cianură dublă de argint și potasiu.

Se observă că în asemenea soluții, potențialul static al argintului poate deveni mai electronegativ decît al fierului și mercurului și de valori aproximativ egale cu cel al cuprului și alamei. Aceste cifre explică pentru ce în prezența fierului, de exemplu, nu mai are loc fenomenul de deplasare a ionilor de argint din soluție.

Influența cianurii alcaline libere se manifestă nu numai asupra potențialului de electrod, ci și asupra rezistenței electrice a soluției. Conductibilitatea electrică și implicit puterea de pătrundere a băii crește cu cît crește concentrația în cianură liberă.

Din tabelele 9 și 10 se observă influența concentrației cianurii libere asupra potențialelor statice (de echilibru). În cursul electrolizei, potențialul de electrod — potențial dinamic — suferă abateri

Tabelul 10

Potențialele statice ale cîtorva metale în soluții de cianuri

$KAg(CN)_2$, g/l	KCN liberă, g/l	Potențialele statice la 23°C, V					
		Ag	Hg	Cu	Alamă	Fe	Zn
6,25	0	+0,225	−0,109	+0,213	+0,192	+0,107	−0,613
12,50	0	+0,210	−0,118	+0,201	−0,173	+0,071	−0,574
25,0	0	+0,183	−0,120	+0,174	+0,170	+0,093	−0,557
50,0	0	+0,150	−0,121	+0,114	+0,135	+0,079	−0,145
100,0	0	+0,119	−0,110	+116	+0,111	+0,068	−0,079
	0	+0,150	−0,121	+114	+0,135	+0,079	−0,145
	1,625	−0,217	−0,174	−0,179	−0,219	−0,038	−0,237
	3,25	−0,257	−0,210	−0,262	−0,265	−0,046	−0,311
50,0	6,50	−0,303	−0,232	−0,307	−0,309	−0,049	−0,329
	16,25	−0,369	−0,285	−0,374	−0,276	−0,049	−0,474
	32,50	−0,425	−0,240	−0,438	−0,439	−0,100	−0,577

față de potențialul static, cu atît mai mari cu cît densitatea de curent este mai mare. În tabelul 11 se dau valori ale potențialului dinamic al catodului și ale randamentelor catodice în funcție de densitatea de curent, pentru soluții conținînd cantități diferite de cianură liberă.

Efectul densității de curent asupra polarizației catodice poate fi diminuat prin ridicarea temperaturii.

Cianura liberă acționează favorabil și asupra fenomenelor anodice. În diagrama din fig. 28 se prezintă influența concentrației în argint asupra polarizării anodice, în cazul a trei soluții cu cantități diferite de cianură liberă.

Se observă că în prezența unei cantități mai mari de cianură liberă, cantitatea de argint din soluție nu are influență asupra polarizării anodice.

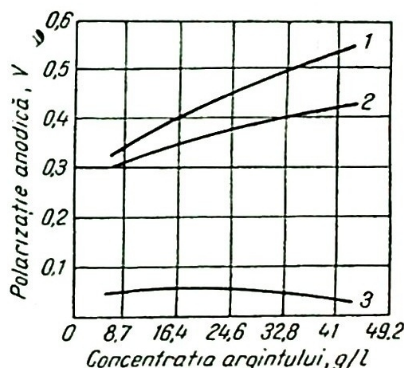


Fig. 28. Influența concentrației argintului în trei soluții diferite, asupra polarizării anodice:

Curbele	1	2	3
Cianură liberă, g/l	8,25	8,25	30,90
Carbonat, g/l	60,30	33	33
Densitate de curent	0,4 A/dm²		

Tabelul 11

Potențialul dinamic ε_d și randamentul catodic η_c la depunerea argintului din soluții de cianură de diferite concentrații, în funcție de densitatea de curent

Concentrația		Densitatea catodică de curent, A/dm²											
NaAg(CN)₂ g/l	NaCN liberă g/l	0,005		0,06		0,25		0,50		1,00		2,00	
		ε_d	η_c	ε_d	η_c	ε_d	η_c	ε_d	η_c	ε_d	η_c	ε_d	η_c
0,1 N	0	−0,10	100	−0,28	100	−0,39	100	−0,63	75	−1,18	59	−1,42	44
0,1 N	0,1 N	−0,34	100	−0,36	100	−0,49	100	−0,66	76	−1,26	60	−1,42	44
0,1 N	0,3 N	−0,43	100	−0,44	100	−0,52	100	−0,64	76	−1,10	62	−1,44	44
0,1 N	0,6 N	−0,47	100	−0,48	100	−0,54	100	−0,65	76	−1,09	58	−1,45	44
0,1 N	0,9 N	−0,51	100	−0,52	100	−0,56	100	−0,69	79	−1,12	58	−1,50	43

Asupra puterii de pătrundere a băilor de cianuri duble de argint și metal alcalin acționează atît cianura liberă, cît și cantitatea de argint din baie și de asemenea, concentrația în carbonat alcalin. În diagramele din fig. 29 și 30 este prezentată influența concentrației argintului și respectiv carbonatului alcalin, asupra puterii de pătrundere a băii.

Se menționează că puterea de pătrundere nu crește cu ridicarea temperaturii băii, deși crește conductibilitatea electrică a acesteia, datorită influenței pe care temperatura o are asupra polarizației catodice, pe care o reduce mult.

Pentru aplicarea în bune condiții a băilor de cianuri la depunerea electrolitică a argintului, în continuare se prezintă în rezumat influența diferiților factori:

1. Concentrația băii în argint. Prin creșterea concentrației se produce:

— o creștere a conductivității băii;

— o creștere a polarizării anodice, pentru contracararea căreia este necesar un exces de cianură liberă;

— o diminuare a puterii de pătrundere;

— o diminuare a polarizației catodice, ceea ce permite aplicarea de densități de curent mai ridicate. Concentrațiile uzuale sînt de 10—40 g/l argint, respectiv 18—72 g/l cianură dublă de argint și sodiu sau 20—80 g/l cianură dublă de argint și potasiu.

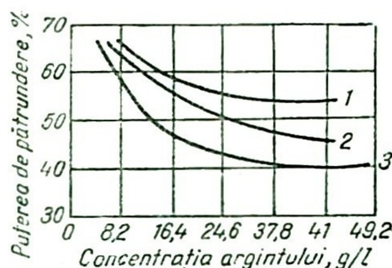


Fig. 29. Influența concentrației argintului asupra puterii de pătrundere, în cazul a trei soluții:

Curbele	1	2	3
Cianură liberă, g/l	30.90	8.25	8.25
Carbonat, g/l	33	60.30	33

Densitate de curent 0,4 A/dm²

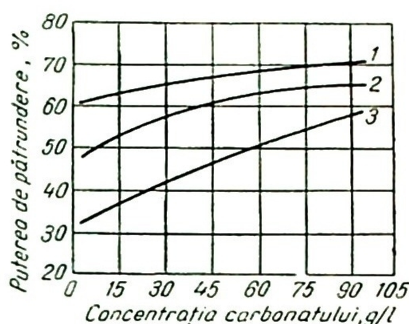


Fig. 30. Influența concentrației carbonatului asupra puterii de pătrundere, în cazul a trei soluții:

Curbele	1	2	3
Cianură liberă, g/l	29,93	8,18	8,10
Argint, g/l	8,53	8,36	23,20

2. Concentrația cianurii alcaline libere. Cianura liberă diminuează polarizația anodică; pe de altă parte deplasează echilibrul de disociere electrolitică a cianurii duble în sensul micșorării concentrației de ioni Ag^+ în soluție și implicit deplasarea potențialului catodic spre valori electronegative. Prin scăderea concentrației ionilor Ag^+ se limitează densitatea de curent admisă.

Cianura liberă mărește conductivitatea și puterea de pătrundere a băii. Conținutul uzual în cianură liberă este de 20—280 g/l.

3. Concentrația în carbonat alcalin. În prezența carbonatului alcalin se obțin depuneri cu textură fină. Totuși, creșterea concentrației de carbonat scade densitatea depunerilor; în timp, cantitatea de carbonat în baie crește pe seama carbonatării cianurii.

4. Temperatura. Cu creșterea temperaturii, crește conductivitatea băii, scade polarizația catodică, ceea ce permite a se lucra cu densități mai mari de curent, dar crește și descompunerea cianurii. Din acest motiv, practic se lucrează la 20—30°C.

5. Densitatea de curent. Cu creșterea densității de curent crește polarizația catodică și anodică și implicit puterea de pătrundere. Densitatea de curent în cazul depunerii argintului este limitată de apa-

riţia descărcării hidrogenului la catod. În general, se lucrează cu circa 1 A/dm^2.

Pe baza celor de mai sus şi a experienţei, băile de tip clasic pentru depunerea argintului au următoarea compoziţie:

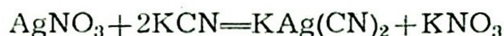
Baie de cianură dublă de argint şi potasiu

— Argint: exprimat ca metal . . .	25—30 g/l
exprimat ca cianură de argint (AgCN)	31—37 g/l
exprimat ca cianură dublă $KAg(CN)_2$	46—55 g/l
— Cianură liberă (KCN)	40—47 g/l
— Carbonat de potasiu	50—65 g/l

Baie de cianură dublă de argint şi sodiu:

— Argint: exprimat ca metal . . .	25—30 g/l
exprimat ca cianură de argint (AgCN)	31—37 g/l
— exprimat ca cianură dublă $NaAg(CN)_2$	43—50 g/l
— Cianură liberă (NaCN)	30—35 g/l
— Carbonat de sodiu	40—50 g/l

În vederea reducerii cantităţii de cianură — deci şi a toxicităţii — băile mai noi folosesc ionul azotat ca agent de atac al anodului. Astfel, la prepararea băii nu se pleacă de la clorură de argint ci direct de la azotat şi cianură de potasiu:



$$AgNO_3 + 2KCN = KAg(CN)_2 + KNO_3$$

Azotatul de potasiu rămîne în soluţie, ba încă se mai adaugă. Ionul NO_3^- deplasîndu-se la anod uşurează dizolvarea acestuia nemaifiind necesar excesul mare de cianură liberă. De asemenea, carbonatul poate fi suprimat total. O asemenea baie conţine:

— Argint	20 g/l
— Cianură liberă (KCN)	25 g/l
— Azotat de potasiu	130 g/l

Cu timpul se formează carbonat de potasiu în baie. Cantitatea formată nu trebuie să depăşească 25 g/l.

În aceste băi, dată fiind cantitatea mică de cianură liberă, se poate utiliza cianură de sodiu.

Dacă se folosește pentru argintare o baie pe bază de fluoborat, este indicat să se depună inițial un strat de argint într-o baie de cianură. O asemenea baie, denumită și „baie de atac" are următoarea compoziție:

— Cianură de argint (AgCN)	2— 4 g/l
— Cianură de potasiu (KCN)	50—90 g/l
— Carbonat de potasiu	0—20 g/l

Se utilizează la rece; durata de electroliză va fi în funcție de densitatea de curent aplicată, de la cîteva secunde la circa un minut. Densitatea de curent poate atinge 20 A/dm^2, dar obișnuit se aplică 2—3 A/dm^2.

III.6. Băi pentru depunerea aurului

Depunerea electrolitică a aurului, folosită fie și numai pentru obținerea metalului cu un înalt grad de puritate, se aplică de timp îndelungat. Cu toate acestea, nu se poate afirma că se cunoaște bine electrochimia acestui metal. Faptul se datorează în mare măsură costului unui asemenea studiu, dat fiind prețul aurului și implicit al compușilor săi. Chiar și lucrările mai recente sînt rare și au urmărit în primul rînd înlocuirea vechilor băi zise „calde" de cianuri, băi care din cauza temperaturii de electroliză se degradau relativ repede și nu permiteau obținerea depunerilor de înaltă puritate.

Caracteristica electrochimiei aurului constă în faptul că este un metal cu potențial de electrod foarte electropozitiv (v. tabelul 1). De aceea are tendință pronunțată de a ieși din soluție în prezența altui metal, iar pe de altă parte, dizolvarea anodică este dificilă. O altă remarcă constă în aceea că în soluție pot coexista ioni de valență diferită: Au^{+} și Au^{3+}. Într-adevăr, aplicînd legile lui Faraday în cazul depunerii electrolitice a aurului, se constată că pe catod se descarcă atît ionii monovalenți, cît și trivalenți.

În ceea ce privește comportarea anozilor din aur, în soluții neutre nu are loc dizolvarea anodică, ci la electrod se degajă oxigen. În mediu de acid clorhidric liber se produce dizolvarea anodică, dar și în acest caz, la mărirea densității de curent se degajă gaze, ceea ce înseamnă că scade randamentul anodic; aceasta determină o sărăcire a băii în ce privește conținutul în ioni de aur. Din acest motiv

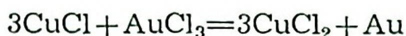
trebuie găsită densitatea de curent, pentru fiecare baie, la care randamentul catodic este egal cu cel anodic. În acest caz concentrația băii se menține constantă.

Înainte de a vorbi despre băile de electroliză, se va urmări influența diferiților constituenți străini ai soluțiilor de electrolit.

III.6.1. Influența impurităților

Aurul este însoțit cel mai adesea de *argint*. Dacă este prezent în anod, argintul ar trebui să treacă în electrolit prin dizolvare anodică. Dar în cazul electrolizei cu dizolvare anodică, electrodul conține acid clorhidric liber. Argintul reacționează formînd pe anod o crustă de clorură de argint insolubilă, care provoacă o scădere a dizolvării anodice, precum și căderi de tensiune datorită rezistenței electrice a acestei cruste. În asemenea cazuri, dacă anodul nu conține peste circa 15—16% Ag, se evită pasivarea anodului prin suprapunerea curentului alternativ peste curentul continuu. În asemenea condiții crusta de AgCl ce se formează se detașează de pe electrod și cade în nămolul anodic.

Cuprul prezent în anod, trece în soluție, în bună parte sub formă de clorură cuproasă. Aceasta are acțiune reducătoare asupra clorurii aurice:



$$3CuCl + AuCl_3 = 3CuCl_2 + Au$$

Acest aur, redus de către clorura cuproasă, cade în nămolul anodic. În cazul cînd anodul conține și argint și, prin urmare, se formează clorură de argint, aceasta reține acest aur în contact cu anodul și va suferi din nou procesul de dizolvare anodică. Global, însă, randamentul anodic tot scade.

Platina prezentă în anod trece în soluție și nu se depune pe catod atîta timp cît concentrația ei în baie nu depășește circa 4%. Ca atare, în aceste limite nu deranjează procesul.

Paladiul este un alt metal care poate fi prezent în anod; ca și platina, trece în soluție și nu se depune pe catod decît cînd concentrația lui depășește 0,5%.

Iridiul și *rodiul* nu se dizolvă, ci cad în nămolul anodic.

Plumbul este metalul cel mai indezirabil dintre cele care pot fi prezente în anozi. În primul rînd, poate provoca pasivarea anodică prin formare fie de $PbCl_2$, fie de PbO, ambele insolubile și aderente la electrod. În prealabil trebuie îndepărtat din anod.

La fel de nedorite sînt bismutul, telurul, seleniul, arsenul, stibiul, care dacă ajung în depozitul catodic îi oferă casanță și fragilitate.

III.6.2. **Băi de electroliză pentru depunerea aurului**

Pînă cu cîteva decenii în urmă cele mai utilizate băi pentru depunerea electrolitică a aurului au fost așa-numitele băi cianurice „calde". Datorită faptului că, pe lîngă toxicitatea proprie unor băi de cianuri, se degradau destul de repede datorită electrolizei la temperatură, s-a trecut la băi care lucrează la temperatura mediului ambiant, dar tot cianurice și în multe cazuri la băi necianurice. În continuare vor fi prezentate atît băi necianurice, cît și cianurice „reci".

Băi necianurice. În categoria acestor băi pot fi amintite băile pe bază de clorură aurică. Sînt băi tipice pentru rafinarea aurului. Clorura aurică se prepară prin atacarea aurului metalic cu amestec constînd din 3 volume acid clorhidric concentrat și 1 volum acid azotic concentrat. Se lucrează cu densități mici de curent, la *p*H acid (acidulare cu HCl) și depunerea nu se poate face decît pe catod de aur sau acoperit superficial cu aur. Orice alt metal introdus în baie provoacă deplasarea aurului din soluție, cu depunere sub formă pulverulentă, fără coeziune.

Baia poate fi foarte bine folosită pentru îngroșarea straturilor (depunerilor) formate din băi cianurice.

O baie necianurică din care se obțin depozite constînd din cristale cu granulație foarte fină și uniform distribuită (baie cu bună putere de pătrundere) și în care puritatea de 99,99% a aurului depus poate fi ușor atinsă, constă din:

— aur	circa 4 g/l
— citrați	circa 90 g/l
— *p*H	3—6
— densitate de curent	1 A/dm^2
— anozi	carbon sau platină

Această baie dă rezultate excelente în electroformare. Neajunsul este legat de faptul că se lucrează în condiții de electroliză cu anozi insolubili, ceea ce impune corectarea frecventă a concentrației băii, prin adăugare de compus corespunzător conținînd aur (de exemplu hidrat de aur).

Anozii din platină măresc costul, dar sînt foarte buni. În cazul utilizării anozilor din carbon (grafit de înaltă puritate), aceștia trebuie să fie dispuși în saci cu țesătură destul de deasă pentru a nu se răspîndi în baie produse de dezagregare.

Băi de cianuri. De fapt sînt băi pe bază de cianuri duble, ca și în cazul argintului. Componenții de bază ai unor asemenea băi sînt: cianura dublă de aur și sodiu sau potasiu, cianura liberă și fosfatul disodic sau, în unele cazuri carbonatul alcalin. În privința rolului constituenților băii, se poate face analogie cu băile pe bază de cianuri duble pentru depunerea argintului, încît proprietățile prezentate acolo pot fi luate în considerație în cea mai mare parte și în cazul acestor băi. Rolul fosfatului disodic în cazul acestor băi este în primul rînd de a mări conductibilitatea electrică.

Întrucît se prezintă numai băi utilizabile în scopuri galvanoplastice, nu vor fi prezentate băi cu caracter de obținere a unor depuneri decorative. Compoziția unei băi normale, aplicabilă în scopuri galvanoplastice este următoarea:

- — cianură simplă de aur (AuCN) circa 5 g/l
- — cianură de potasiu (KCN) circa 20 g/l
- — fosfat disodic ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) circa 5 g/l
- — temperatura 60—80°C
- — densitatea de curent 0,2—0,6 A/dm^2
- — anozi din platină, carbon sau oțel inoxidabil

Deoarece rețete pentru băi pe bază de cianură dublă de aur și potasiu (sau sodiu) se găsesc relativ ușor, se prezintă modul de preparare a cianurii de aur, dat fiind riscurile pe care le implică. Cianura de aur (auroasă) se prepară prin precipitarea ei dintr-o soluție de clorură aurică, cu cianură de potasiu:

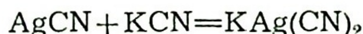


$$AuCl_3 + 3KCN = AuCN + (CN)_2 + 3KCl$$

Această reacție, care poate fi accelerată prin încălzire, trebuie efectuată sub nișă foarte bine ventilată, întrucît se degajă cian, $(CN)_2$, gaz foarte toxic.

Cianura de aur formată, întrucît se prezintă ca precipitat, se separă de restul de soluție, inclusiv de clorura de potasiu rezultată din reacție, prin filtrare. (Întrucît soluția conține cianură de potasiu în mic exces, trebuie ținut seama de pericolul de intoxicare și manipularea să se facă cu mănuși.)

Cianura de argint, formată după separare, se dizolvă în exces de cianură de potasiu:



$$AgCN + KCN = KAg(CN)_2$$

Dacă se consideră că clorura de potasiu poate rămîne în baia de electroliză, nu se mai face filtrarea, ci se introduce de la început cantitatea totală necesară de cianură de potasiu.

În cazul băilor pentru depunerea aurului din soluţii de cianuri duble este important să se stabilească practic raportul cianură dublă: cianură liberă, în funcţie de ceea ce se urmăreşte.

III.6.3. Influenţa factorilor principali asupra electrolizei

La compoziţia dată a băii, asupra calităţii depunerii, ca şi în cazul altor metale, au influenţă îndeosebi densitatea de curent, temperatúra şi *p*H-ul.

Dacă la densităţi mici de curent randamentul poate atinge 95—100%, iar depunerea prezintă o culoare galbenă-aurie veritabilă, cu creşterea densităţii de curent randamentul de curent scade, depunerea se închide la culoare şi se poate ajunge la depunere pulverulentă.

Creşterea temperaturii permite mărirea densităţii de curent admise.

Doar în cazul băilor acide, necianurice *p*H-ul influenţează, însă nu atît asupra proceselor catodice, cît asupra dizolvării anodice.

III.6.4. Aliaje ale aurului

Depunerea de aur de înaltă puritate din băi de tipul celor prezentate, are aplicabilitate printre altele, în domeniul semiconductorilor. Dar aurul, cu toate că prezintă mare rezistenţă la coroziune şi oxidare chiar la temperaturi înalte şi se prelucrează uşor, este totuşi, un metal moale, cu mică rezistenţă la uzură. Se pot obţine însă, prin depunere electrolitică aliaje ale lui, cu alte metale. Asemenea aliaje prezintă mare rezistenţă la uzură, se pot suda şi lipi cu alte metale şi scad în acelaşi timp şi costul produsului.

Depunerile de aliaje ale aurului cu alte metale au în general grosimi apreciabile şi nu trebuie să fie confundate în nici un caz cu depunerile decorative care pot să conţină şi ele metale străine pentru a le conferi anumite culori şi nuanţe.

În continuare se dau cîteva exemple de aliaje cu aplicabilitate tehnică, a căror principală caracteristică ce o deosebeşte de depunerile de aur pur, este duritatea. Codepunerea cu nichel permite obţinerea unor aliaje ce păstrează calităţile aurului, iar duritatea poate atinge 450 Knoop. Aliajele aur-nichel-cupru permit obţinerea de aur zis de 14 carate. Ca metale de aliere se mai folosesc, argintul, cuprul, cadmiul, cobaltul etc.

Aliaje ale aurului pentru electroformare se obţin din băi acide.

IV. Controlul și corecția băilor și depunerilor

Unul din factorii hotărîtori asupra calității depunerilor metalice îl constituie menținerea compoziției băii de electroliză în limitele precise, precum și pH-ul la valoarea optimă. Creșterea sau scăderea concentrației unor componenți, apariția în compoziția băii a unor componenți nedoriți, creșterea sau scăderea pH-ului peste anumite limite, pot compromite definitiv depunerea catodică.

În cazul electroformării prin metoda galvanoplastică, durata unei electrolize poate ajunge la cîteva zile. În acest interval de timp există pericolul ca nu numai pH-ul soluției să se schimbe, ci chiar și concentrația unor componenți.

Pentru a perîntîmpina compromiterea depozitului datorită acestor modificări, este necesar ca periodic să se efectueze corectarea băii de electroliză, iar pentru aceasta trebuie să se poată utiliza metode analitice de control cît mai rapide și mai exacte.

În cele ce urmează sînt prezentate metodele de analiză specifice pentru fiecare din tipurile de băi utilizate în tehnica galvanoplastică.

IV.1. Băile de depunere a nichelului

Băile utilizate pentru depunerea galvanoplastică a nichelului sînt pe bază de sulfamat de nichel, fluoborat de nichel și baie tip Watts.

Componenții activi, a căror concentrație trebuie menținută în limitele prescrise de rețetă sînt:

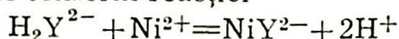
— cationi: Ni^{2+}

— anioni: $H_2NSO_3^-$, F^-, Cl^-, SO_4^{2-}

În afară de aceștia, trebuie cunoscută cantitatea de acid boric, prezentă în orice baie de depunere a nichelului, valoarea pH-ului și tensiunea superficială a soluției de electrolit.

IV.1.1. Determinarea nichelului

Principiul metodei. Nichelul reacționează cantitativ cu sarea disodică a acidului etilendiamino-tetraacetic (complexon III) formînd un complexonat stabil conform reacției



$$H_2Y^{2-} + Ni^{2+} = NiY^{2-} + 2H^+$$

unde Y^{2-} reprezintă anionul sării disodice a acidului etilendiaminotetracetic (EDTA).

Reactivi

— Soluție apoasă de complexon III 0,05 m
— Soluție tampon cu $pH=10$
— Amestec de murexid + clorură de sodiu.

Modul de lucru. Se pipetează din baia de electroliză 2 ml soluție de electrolit și se introduc într-un pahar conic de 250 ml, în care se adaugă 100 ml apă distilată, 5 ml soluție tampon și un vîrf de spatulă de amestec de murexid + clorură de sodiu. Dintr-o biuretă de 50 ml se titrează imediat cu soluție 0,05 m de EDTA (complexon III) pînă la trecerea culorii de la galben la violet (roșu-purpuriu).

Calculul rezultatului

$$\text{Nichel} = \frac{V \cdot F \cdot 2{,}9355}{2} \quad [\text{g/l}]$$

unde:

V este volumul soluției de complexon III cu care s-a titrat, în ml;
F — factorul soluției de complexon III;
2 — volumul soluției de electrolit luat în lucru, în ml.

1 ml complexon III 0,05 m corespunde la $5 \times 0{,}5871 = 2{,}9355$ mg Ni.

— Pentru a exprima nichelul ca sulfat de nichel: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, se înmulțește numărul de grame de nichel cu 4,786.
— Pentru a exprima nichelul ca $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, factorul este: 4,05.
— Pentru a exprima în fluoborat, factorul este: 3,79.
— Pentru a exprima în sulfamat, factorul este: 4,27.

Prepararea soluției de complexon III 0,05 m și stabilirea factorului. Se cîntăresc 18,62 g sare disodică a acidului etilendiaminotetracetic ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$) și se dizolvă într-un balon cotat de 1 000 ml, în circa 900 ml apă distilată (pentru ușurarea dizolvării se pot adăuga în balon 3—4 granule de hidroxid de sodiu în stare solidă).

După dizolvarea completă, balonul cotat se completează cu apă distilată pînă la semn.

Pentru stabilirea factorului, se cîntăresc circa 0,1 g oxid de zinc p.a. și se dizolvă în 2 ml acid clorhidric 1 : 1 (volume egale de HCl concentrat și apă distilată). Se adaugă 100 ml apă distilată, 10 ml soluție tampon de $pH=10$ și un vîrf de spatulă de amestec de eriocrom T + clorură de sodiu (ca indicator) și se titrează cu soluția de

complexon III, pînă ce culoarea indicatorului trece de la roșu la albastru.

Factorul soluției de complexon III 0,05 m va fi:

$$F = \frac{a}{4{,}0685 \cdot 10^{-3} \cdot V} = \frac{246\, a}{V}$$

unde:

a este cantitatea exactă de Zn, în g;

V — volumul soluției de complexon cu care s-a titrat, în ml.

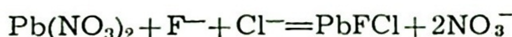
✓ *Prepararea soluției tampon cu pH=10.* Într-un balon cotat de 1 000 ml se introduc 70 g clorură de amoniu și 570 ml soluție de amoniac cu $d=0{,}9$ (aproximativ 25%) și se aduce la semn cu apă distilată.

Prepararea amestecului de murexid + clorură de sodiu. Se cîntărește 1 g murexid și 100 g clorură de sodiu; se introduc într-un mojar și se omogenizează bine prin mojarare.

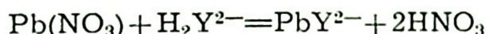
Prepararea amestecului eriocrom T + clorură de sodiu. 1 g eriocrom și 100 g NaCl se mojarează împreună pentru omogenizare, ca și în cazul murexidului.

IV.1.2. Determinarea fluorului în băile de fluoborat

Principiul metodei. Se precipită fluoclorura de plumb cu azotat de plumb 0,01 m, după care se retitrează excesul de azotat de plumb cu soluție 0,05 m, de complexon III, cînd au loc reacțiile:



$$Pb(NO_3)_2 + F^- + Cl^- = PbFCl + 2NO_3^-$$



$$Pb(NO_3) + H_2Y^{2-} = PbY^{2-} + 2HNO_3$$

Reactivi

— Soluție 0,05 m de NaCl în apă care conține 20% alcool
— Soluție 0,05 m de $Pb(NO_3)_2$
— Soluție de 0,05 m de complexon III
— Amestec de xilenoraj + clorură de sodiu.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 300 ml se pipetează 20 ml soluție de electrolit din baia de fluoborat, și se adaugă 100 ml apă distilată. Se aduce la pH=5,5 cu urotropină, apoi se adaugă 8 ml din soluția 0,05 m de clorură de sodiu și 15 ml alcool etilic 96%.

Se aduce la fierbere și se adaugă picătură cu picătură din soluția de azotat de plumb 0,05 m, în exces (pînă nu se mai formează precipitat la adăugarea de azotat de plumb). Dacă e cazul se aduce din nou soluția (suspensia) la $pH=5,5$ prin adăugarea de urotropină. Se mai menține la fierbere 1 min, apoi se răcește la temperatura camerei. Se filtrează prin hîrtie uscată bandă albastră și se spală de 3—4 ori cu soluție de NaCl 0,05 m care conține 20% alcool.

În filtrat se titrează excesul de azotat de plumb cu soluție de complexon III 0,05 m, la $pH=5,5—6$ (cu adaos de 1—2 g urotropină), în prezență de amestec de xilenoranj + clorură de sodiu ca indicator, pînă la virajul culorii de la roșu-violet la galben.

Calculul rezultatului

1 ml $Pb(NO_3)_2$ 0,05 m corespunde la 0,9499 mg F^-

$$\text{Fluor} = \frac{0{,}94999}{20}(V_1F_1 - V_2F_2)\ [g/l]$$

unde: V_1 este volumul de azotat de plumb 0,05 m folosit, în ml;

F_1 — factorul soluției de azotat de plumb;

V_2 — volumul soluției de complexon III 0,05 m folosit pentru titrarea excesului de azotat de plumb, în ml;

F_2 — factorul soluției de complexon III.

— Pentru a exprima fluorul sub formă de fluoborat de nichel factorul de transformare este 3,056.

— Pentru a exprima sub formă de acid fluoboric, factorul este 2,31.

Prepararea soluției de clorură de sodiu 0,05 m cu alcool 20%. Se cîntăresc exact 2,4221 g NaCl, uscată prin calcinare la 500°C și se introduc în balon cotat de 1 000 ml. Se dizolvă cu soluție de alcool 20% în apă și se aduce la semn cu aceiași soluție.

Prepararea soluției de azotat de plumb 0,05 m. Se cîntăresc exact 16,5615 g azotat de plumb (cu precizie de 0,1 mg) și se dizolvă în apă distilată într-un balon cotat de 1 000 ml, și se aduce la semn. Întrucît azotatul de plumb este fără apă de cristalizare, dacă a fost uscat în prealabil prin calcinare la 250—300°C și cîntărirea a fost făcută cu precizie de 0,1 mg, se poate considera factorul soluției preparate egal cu 1,00.

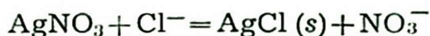
Soluția de complexon III se prepară în modul arătat mai sus (la determinarea nichelului).

Amestecul de xilenoranj+clorură de sodiu se prepară prin mojararea împreună a 1 g xilenoranj și 100 g NaCl.

IV.1.3. **Determinarea clorului**

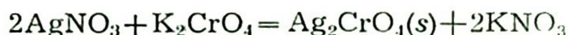
Ionul clor este prezent atît în băile pe bază de sulfamat, cît și în băile Watts. Determinarea lui se face prin titrare cu soluție de azotat de argint.

Principiul metodei. O soluție neutră sau slab alcalină, conținînd ionul Cl^-, se titrează cu $AgNO_3$ în prezență de cromat de potasiu (K_2CrO_4). Azotatul de argint reacționează întîi cu ionul Cl^- din soluție, formîndu-se precipitat alb de clorură de argint;



$$AgNO_3 + Cl^- = AgCl\,(s) + NO_3^-$$

După epuizarea ionului Cl^- din soluție, excesul de $AgNO_3$ reacționează cu cromatul de potasiu introdus în vasul de titrare, formînd un precipitat roșu-cărămiziu de cromat de argint, exprimat prin reacția:



$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4(s) + 2KNO_3$$

Reactivi

— Soluție de $AgNO_3$ 0,1 m
— Soluție de K_2CrO_4 saturată
— Soluție de bicarbonat de sodiu (fără ioni Cl^-).

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 150 ml se pipetează 1 ml electrolit din baia de electroliză și se adaugă 20 ml apă distilată. Se aduce soluția la $pH = 7$ prin introducerea soluției de bicarbonat de sodiu. Se introduce apoi 2—3 picături din soluția saturată de cromat de potasiu (cu rol de indicator) și se titrează dintr-o biuretă de 25 ml, cu soluție de $AgNO_3$ 0,1 m, pînă la apariția culorii roșu-cărămiziu persistente.

Calculul rezultatului

$$Cl^- = V \cdot F \cdot 3{,}5453 \quad [g/l]$$

unde: V este volumul de soluție de $AgNO_3$ 0,1 m folosit pentru titrare, în ml;
F — factorul soluției de azotat de argint 0,1 m.
1 ml $AgNO_3$ 0,1 m corespunde la 3,5453 mg clor.

— Pentru exprimarea clorului ca clorură de nichel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), factorul de transformare este 6,7.

— Pentru exprimarea clorului ca acid clorhidric, factorul de transformare este 1,028.

Prepararea soluției de $AgNO_2$ 0,1 m. Se cîntăresc la balanța analitică aproximativ 17 g $AgNO_3$ (cîntărire cu precizie de 0,1 mg)

și se introduc într-un balon cotat de 1 000 ml. Se dizolvă în apă distilată și se aduce la semn, după care se transvazează într-o sticlă brună.

Determinarea factorului. Pentru aceasta se cîntăresc la balanța analitică 0,1—0,12 g NaCl p.a. uscată la 500°C, care se dizolvă în 100 ml apă distilată fiartă și răcită. Apoi se adaugă 1 ml soluție de K_2CrO_4 2% și se titrează cu soluție de azotat de argint 0,1 m pînă la apariția precipitatului roșu-cărămiziu persistent.

1 ml $AgNO_3$ 0,1 m corespunde la 5,8443 mg NaCl

$$F = \frac{a \cdot 1\,000}{5{,}8443 \cdot V},$$

unde: F este factorul soluției de $AgNO_3$ 0,1 m;

a — cantitatea de NaCl cîntărită și luată în lucru, în g;

V — volumul soluției de $AgNO_3$ 0,1 m cu care s-a titrat, în ml.

Prepararea soluției saturate de cromat de potasiu. Se dizolvă în apă distilată cromat de potasiu pînă la saturație (solubilitatea K_2CrO_4 în apă, la 20°C este de 62,9 g la 100 g apă). La soluția saturată se adaugă 4—5 picături soluție de $AgNO_3$ 0,1 m și se filtrează.

Prepararea soluției de K_2CrO_4 2%. Se cîntărește la balanță analitică 2 g K_2CrO_4 și se dizolvă în 98 ml apă distilată.

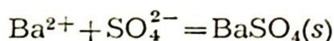
Prepararea soluției de $NaHCO_3$. Aceasta se face prin dizolvarea unui vîrf de spatulă de bicarbonat de sodiu în circa 50 ml apă distilată, liberă de ioni Cl^-. Verificarea prezenței ionilor de clor se face cu o soluție de azotat de argint. În prezența lor apare un precipitat alb de clorură de argint.

IV.1.4. Determinarea sulfatului

Ionul SO_4^{2-} este prezent în băile Watts, însă poate apărea și în băile de sulfamat. Determinarea celorlalți ioni face posibilă aprecierea cantității de sulfat, prin simplă diferență.

În cazul că se urmărește determinarea și a ionului SO_4^{2-} analitic, se folosește următoarea metodă:

Descrierea metodei. O soluție cunoscută de ioni de Ba^{2+} se titrează cu soluția conținînd ioni SO_4^{2-}, în prezență de indicator de adsorbție:



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4(s)$$

Reactivi

— Soluție de $BaCl_2$ 0,1 m
— Soluție de rodizonat de sodiu 0,25%.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 200 ml se introduc 5 ml soluție de clorură de bariu 0,1 m și se diluează cu 20—25 ml apă distilată.

Din baia de electroliză se pipetează 5 ml soluție de electrolit, într-un balon cotat de 100 ml; se aduce la semn cu apă distilată. Cu soluția din balonul cotat (conținînd ionul SO_4^{2-}) se umple biureta de 50 ml.

Se introduc în paharul conic, peste clorura de bariu, 5 picături dintr-o soluție proaspăt preparată de rodizonat de sodiu 0,25% și 1—2 ml alcool. Se titrează cu soluția din biuretă pînă ce culoarea soluției virează de la roșu la galben, dacă soluția este neutră, sau de la roșu la incolor, dacă soluția este acidă.

Calculul rezultatului

1 ml $BaCl_2$ 0,1 m corespunde la 23,34 mg $BaSO_4$ sau la 9,6 mg SO_4^{2-}

$$SO_4^{2-} = \frac{V_1 f_1 \, 9{,}6 V_4}{V_2 V_3} \ [g/l].$$

unde: V_1 este volumul de soluție de $BaCl_2$ 0,1 m, introdusă în paharul conic (de obicei 5 ml);
f_1 — factorul soluției de $BaCl_2$ 0,1 m;
V_2 — volumul de soluție cu care s-a făcut titrarea, în ml;
V_3 — volumul de soluție de electrolit luat în lucru (de obicei 5 ml);
V_4 — volumul balonului cotat în care s-a introdus soluția de electrolit (de obicei 100 ml).

— Pentru a exprima sulfatul (SO_4^{2-}) ca sulfat de nichel cristalizat factorul de transformare este 2,925.

— Pentru a exprima rezultatul ca sulfat de cobalt cristalizat factorul este 2,93.

— Pentru a exprima rezultatul ca sulfat de cupru cristalizat factorul este 2,596.

— Pentru a exprima rezultatul analizei ca acid sulfuric, factorul este 1,0208.

Prepararea soluției de $BaCl_2$ 0,1 m. Se cîntăresc la balanța analitică 20,827 g clorură de bariu p.a. și se dizolvă în apă distilată într-un balon cotat de 1 000 ml și apoi se aduce la semn cu apă distilată.

Dacă substanța este pură și a fost uscată prin calcinare la 500—600°C, iar cîntărirea s-a făcut exact cu precizie de 0,1 mg, se poate considera factorul soluției egal cu 1,00.

Pentru stabilirea exactă a factorului se utilizează metoda gravimetrică, în modul următor: din soluția de clorură de bariu se ia un anumit volum (5—10 ml) și, într-un pahar se diluează la 100—150 ml. Se acidulează slab cu HCl diluat (sau 4—5 picături HCl conc.). Se aduce soluția la fierbere, se adaugă peste ea, în picături, acid sulfuric 1N, în mic exces. Se mai lasă pe baia de apă 2—3 ore, apoi se filtrează prin hîrtie bandă albastră. Precipitatul de $BaSO_4$ se spală în pahar de 4—5 ori, prin decantare, cu apă fierbinte acidulată cu 3—4 picături de H_2SO_4 0,1 N și se aduce pe filtru. Se spală în continuare de 3—4 ori cu apă, după care, precipitatul încă umed, se aduce într-un creuzet, se arde hîrtia și apoi se calcinează la 600—700°C. Factorul se determină cu formula:

$$F = \frac{a \cdot 1\,000}{V \cdot 23{,}342}$$

unde: a este cantitatea de $BaSO_4$ obținută în urma calcinării, în g;
V — volumul soluției de $BaCl_2$ 0,1 m luat în lucru, în ml.

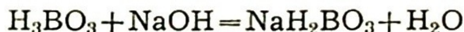
Prepararea soluției de rodizonat de sodiu 0,25%. Se cîntăresc 0,25 g substanță solidă de rodizonat de sodiu ($Na_2C_6O_6$) și se dizolvă în 100 ml apă. Soluția nu se poate păstra timp îndelungat.

IV.1.5. **Determinarea acidului boric**

Acidul boric este prezent în toate băile de depunere electrolitică a nichelului, avînd rol de donor de protoni îndeosebi în spațiul catodic, unde frînează creșterea *p*H-ului, așa cum s-a arătat în cap. I.

Din acest considerent este necesar ca cel puțin la 15 zile să fie determinat conținutul în acid boric al băii de electroliză.

Principiul metodei. Acidul boric fiind un acid slab și puțin solubil, nu poate fi determinat prin titrare obișnuită acidobazică. Pentru a face posibilă titrarea directă cu soluție de hidroxid de sodiu, acidul boric este „întărit“ prin complexare cu un compus organic ce conține grupe —OH, în general cu un poliol. Se folosește îndeosebi glicerina, care complexează două din grupările —OH ale H_3BO_3, rămînînd liberă doar una, care poate fi tratată cu o bază tare



$$H_3BO_3 + NaOH = NaH_2BO_3 + H_2O$$

Reactivi necesari:

— Soluție de hidroxid de sodiu 0,1 n
— Soluție de citrat de sodiu + glicerină.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 150 ml se pipetează 1 ml din soluţia de electrolit, se adaugă 25 ml soluţie de citrat de sodiu+glicerină. Amestecul se titrează, din biureta de 25 ml, cu soluţie de NaOH 0,1 N.

Calculul rezultatului

1 ml soluţie de NaOH 0,1 N corespunde la 6,187 mg acid boric.

$$H_3BO_3 = V \cdot F \cdot 6{,}184 \quad [g/l]$$

unde: *V* este volumul soluţiei de NaOH 0,1 N folosit la titrare, în ml;
F — factorul soluţiei de NaOH 0,1 N.

Prepararea soluţiei de NaOH 0,1 N. Soluţia de NaOH 0,1 N conţine 4 g/l NaOH. Pentru prepararea soluţiei se cîntăresc 4,5 g granule de NaOH p.a. care se spală repede în puţină apă distilată, agitînd bine, pentru îndepărtarea stratului superficial de Na_2CO_3. Granulele spălate în acest mod sînt dizolvate apoi în apă distilată şi soluţia se aduce la semn într-un balon cotat de 1 000 ml.

Stabilirea factorului. Se cîntăresc la balanţa analitică 0,2—0,25 g acid oxalic cristalizat cu două molecule de apă cu precizie de 0,1 mg, care se dizolvă apoi într-un pahar conic cu apă distilată. Se adaugă 2—3 picături dintr-o soluţie alcoolică 0,1% de fenolftaleină (indicator). Dintr-o biuretă de 25 ml se titrează cu soluţie de NaOH 0,1 N preparată ca mai sus.

1 ml NaOH 0,1 N corespunde la 6,3033 mg acid oxalic.

$$F = \frac{a \cdot 1\,000}{v \cdot 6{,}3053}$$

unde: *F* este factorul soluţiei de NaOH 0,1 N;
a — cantitatea de acid oxalic cîntărit, în g;
V — volumul de soluţie de NaOH 0,1 N cu care s-a titrat soluţia de acid oxalic, în ml.

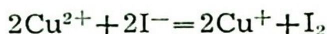
Prepararea soluţiei de citrat de sodiu+glicerină. Se cîntăresc 60 g citrat de sodiu şi se amestecă cu 600 ml glicerină şi 2 g fenolftaleină, apoi se introduce amestecul în balon cotat de 1 000 ml şi se aduce la semn cu apă distilată.

În afară de componenţii cu rol pozitiv, în baia de electroliză, aşa cum s-a arătat, pot apărea componenţi sub formă de impurităţi, care pot cauza defecte ale depunerii metalice.

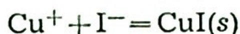
În cazul băilor pentru depunerea electrolitică a nichelului este indicat ca din cînd în cînd să se determine analitic cantitatea de impurităţi din baie, îndeosebi conţinutul în cupru şi fier. În cele ce urmează se dă metoda de analiză pentru cupru şi fier.

VI.1.6. Determinarea cuprului ca impuritate

Principiul metodei. Ionii cuprici Cu^{2+}, sînt reduși la ioni cuproși Cu^{+}, cu ioduri. În prezența unui exces de ioni de iod, ionii cuproși precipită sub formă de iodură cuproasă:

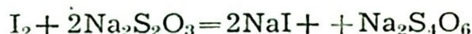


$$2Cu^{2+}+2I^{-}=2Cu^{+}+I_2$$



$$Cu^{+}+I^{-}=CuI(s)$$

Iodul pus în libertate în reacția de reducere a ionilor cuprici se titrează cu o soluție de tiosulfat în prezență de amidon ca indicator:



$$I_2+2Na_2S_2O_3=2NaI+ +Na_2S_4O_6$$

Reactivi necesari:

— soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,005 m;
— soluție saturată de iodură de potasiu liberă de iodat;
— soluție de amidon 0,5%;
— soluție de sulfocianură de potasiu sau de sodiu 0,1 m.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 200 ml se pipetează 25 ml soluție de electrolit, se adaugă un vîrf de spatulă de fluorură de amoniu sau de sodiu solidă, care are rolul de a complexa fierul (III) eventual prezent în soluția de electrolit. După ce s-a dizolvat fluorura, se adaugă 0,1 g biftalat de potasiu solid, care are rolul de a menține *p*H-ul soluției sub 5,5 în tot timpul analizei. Cînd și biftalatul s-a dizolvat se adaugă KI în exces (2—3 ml soluție saturată), 1 ml soluție de amidon 0,5%, apoi se titrează cu soluție de tiosulfat 0,005 N, dintr-o biuretă de 25 ml. Spre sfîrșitul titrării se introduc 10 ml din soluția de sulfocianură 0,1 N care are rolul de a face mai netă virarea indicatorului. Titrarea se consideră terminată cînd decolorarea se menține circa 10 min.

Calculul rezultatului

1 ml soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,005 m corespunde la 0,31773 mg cupru.

$$Cu=\frac{V \cdot F \cdot 0{,}31773}{25} \quad [g/l]$$

unde: V este volumul soluției de tiosulfat cu care s-a titrat, în ml;
F — factorul soluției de tiosulfat.
25 — cantitatea de soluție de electrolit luat în lucru, în ml.

Prepararea soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,005 m. Se cîntăresc la balanța analitică circa 1,25 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ și se introduc într-un balon

cotat de 1 000 ml. Se mai adaugă 10 ml alcool amilic și se aduce la semn cu apă distilată, fiartă în prealabil timp de o oră. Alcoolul amilic dă stabilitate soluției.

Stabilirea factorului. Aceasta se face după 2—3 zile de la prepararea soluției. Se cîntăresc 0,004—0,005 g $K_2Cr_2O_7$ p.a. la balanța analitică și se dizolvă în circa 2 ml apă distilată, într-un pahar conic. Se adaugă 1—2 ml soluție saturată de KI liberă de iodat, 1 ml HCl concentrat, 2—3 ml glicerină și se titrează cu soluție de tiosulfat pînă apare culoarea galben-pai, cînd se introduce circa 1 ml soluție amidon 0,5%, apoi se continuă titrarea pînă în decolorare completă.

$$F=\frac{a \cdot 1\,000}{V \cdot 0,354}$$

unde: F este factorul soluției de $Na_2S_2O_3$ 0,005 m;
a — cantitatea de bicromat cîntărită, în g;
V — volumul soluției de tiosulfat 0,005 m cu care s-a titrat.

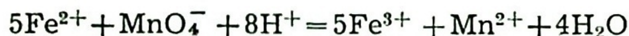
Prepararea soluției saturate de iodură de potasiu. Solubilitatea KI în apă la 20°C este de 144 g iodură la 100 g apă. Soluția se face cu apă distilată.

Prepararea soluției de amidon 0,5%. Se majorează 0,5 g amidon solubil cu 5 ml apă distilată. Suspensia obținută se toarnă cu grijă în 100 ml apă distilată adusă la fierbere. Se continuă fierberea pînă se obține o soluție transparentă. După răcire se transvazează într-un flacon cu dop rodat, transparent. Se poate păstra cîteva zile.

Prepararea soluției de NaSCN 0,1 N. Se dizolvă 8,108 g tiocianură de sodiu în apă distilată și se aduce soluția la 1 000 ml.

IV.1.7. Determinarea fierului ca impuritate

Principiul metodei. În mediu acid permanganatul de potasiu oxidează fierul bivalent la fier trivalent. Reacția care are loc se exprimă prin ecuația



$$5Fe^{2+}+MnO_4^-+8H^+=5Fe^{3+}+Mn^{2+}+4H_2O$$

Reactivi necesari:

— Soluție de $KMnO_4$ 0,1 N
— Soluția Zimmermann-Reinhardt
— Soluția de $SnCl_2$
— Soluția de amoniac
— Acid azotic concentrat
— Acid clorhidric concentrat.

Modul de lucru. Se pipetează 25 ml soluția de electrolit din baia de electroliză, într-un pahar conic de 200 ml. Se adaugă 5 picături de acid azotic concentrat și se încălzește pînă aproape de fierbere. Se diluează cu 50 ml apă distilată și se adaugă soluție concentrată (30%) de amoniac pînă la dizolvarea completă a $Ni(OH)_2$ (apariția unei colorații albastru intens). Precipitatul de $Fe(OH)_3$ se separă prin filtrare. Precipitatul se spală bine pe hîrtie de filtru cu soluție de amoniac, apoi cu apă distilată. Precipitatul spălat se dizolvă apoi în 5 ml acid clorhidric concentrat, într-un alt pahar conic. Acestuia i se adaugă 20 ml apă distilată și se încălzește pînă la fierbere. Se adaugă apoi, picătură cu picătură, soluție de clorură stanoasă pentru reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+}, pînă la decolorarea soluției galbene. Peste soluția decolorată se toarnă 25 ml soluție Zimmermann-Reinhardt și apoi se titrează încet cu soluție de $KMnO_4$ 0,1 N dintr-o biuretă de 25 ml.

Calculul rezultatului

1 ml soluție de $KMnO_4$ 0,1 N corespunde la 5,5846 mg Fe.

Rezultatul se calculează cu formula:

$$Fe = \frac{V \cdot F \cdot 5,5846}{25} \ [g/l]$$

unde: V este volumul soluției de $KMnO_4$ 0,1 N cu care s-a titrat, în ml;

F — factorul soluției de $KMnO_4$ 0,1 N.

Numitorul (25) reprezintă volumul soluției de electrolit luată în lucru, în ml.

Prepararea soluției de $KMnO_4$ 0,1 N. Se cîntăresc circa 3,2 g permanganat de potasiu și se dizolvă într-un litru de apă distilată. Soluția se menține pe baia de apă în fierbere timp de o oră, apoi se lasă să se răcească și se filtrează prin sticlă poroasă (creuzet filtrant G_3 sau G_4) sau printr-un strat de azbest sau vată de sticlă, pentru îndepărtarea MnO_2 eventual format.

Stabilirea factorului. Se cîntăresc exact (la balanța analitică) 0,2 g acid oxalic și se dizolvă în 25—30 ml apă distilată. Se adaugă 15 ml acid sulfuric 17% (4 N) și se încălzește la 75—80°C, apoi se titrează cu soluția de $KMnO_4$ 0,1 N.

1 ml soluție de $KMnO_4$ 0,1 N corespunde la 6,3033 mg acid oxalic.

$$F = \frac{a \cdot 1\,000}{V \cdot 6,3035}$$

unde: F este factorul soluţiei de $KMnO_4$ 0,1 N;
a — cantitatea de acid oxalic, în g;
V — volumul de soluţie de $KMnO_4$ 0,1 N cu care s-a titrat, în ml.

Prepararea soluţiei Zimmermann-Reinhardt. Se cîntăresc 70 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ şi se dizolvă în 500 ml apă distilată. Se adaugă picătură cu picătură 125 ml H_2SO_4 ($d=1,84$) şi 125 ml H_3PO_4 de concentraţie 85%, apoi se completează cu apă distilată pînă la 1 000 ml.

Prepararea soluţiei de $SnCl_2$. Se dizolvă 125 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ în 100 ml HCl concentrat. Se aduce la 1 000 ml cu apă distilată şi se mai adaugă 10 g staniu metalic.

IV.1.8. Determinarea electrogravimetrică a nichelului

O altă metodă pentru determinarea nichelului, care necesită mai puţini reactivi, constă în depunerea lui totală dintr-o cantitate dată de electrolit.

Modul de lucru. Într-un vas potrivit se introduc 25 ml soluţie de electrolit din baie, se adaugă 5 g sulfat de amoniu şi 25 ml soluţie concentrată de amoniac şi se diluează cu apă distilată pînă la 200 ml. Soluţia obţinută se supune la electroliză folosind catod de cupru pur, bine curăţat, uscat şi cîntărit exact şi anod de platină, pînă la decolorare completă (circa o oră dacă se lucrează cu densitate de curent de 2 A/dm^2, şi cîteva ore dacă se lucrează cu 0,5 A/dm^2). După decolorare se controlează dacă mai există ioni de Ni^{2+} în soluţie cu ajutorul unei hîrtii de filtru umectată cu o soluţie alcoolică 1% de dimetilglioximă. Dacă hîrtia se colorează înseamnă că mai sînt ioni de nichel şi se continuă electroliza.

Cînd tot nichelul din soluţie a fost depus pe catod, acesta se scoate, se spală cu apă distilată, apoi cu acetonă sau cu alcool, se usucă şi se cîntăreşte.

Calculul rezultatului

$$Ni = \frac{(G_2 - G_1)\,1\,000}{25} \quad [g/l]$$

unde: G_1 este greutatea catodului iniţial, în g;
G_2 — greutatea catodului după electroliză, în g.

IV.1.9. Determinarea tensiunii superficiale a soluţiei de electrolit

În băile galvanice pentru acoperiri decorativ-protectoare se adaugă tot felul de agenţi de adaos, în special agenţi de luciu. Datorită faptului că depunerea metalică se realizează în straturi

relativ groase, în băile pentru depuneri galvanoplastice, singurul agent de adaos care este admis este agentul de umectare, agent care modifică tensiunea superficială a soluției de electrolit. Asemenea agent poate fi un derivat sulfonat sau lauril-sulfat de sodiu.

Cantitatea de agent de umectare nu trebuie, însă să depășească o anumită valoare, pentru că apare fenomenul de „pitting" (depozit cu adîncituri).

Cel mai simplu și mai eficace control al cantității de agent de umectare este determinarea tensiunii superficiale a soluției, care trebuie să fie în jur de 30 dyn/cm și în orice caz să nu depășească 40 dyn/cm.

Determinarea se face prin metoda stalagmometrică, conform STAS 6118-59.

Principiul metodei. Metoda are la bază egalitatea care există între greutatea unei picături de lichid, $G=mg$ și suma tensiunilor superficiale de-a lungul conturului orificiului prin care iese picătura, în momentul desprinderii ei de stalagmometru: $F=2\pi r\sigma$

adică $G=F$ respectiv:

$$mg=2\pi r\sigma$$

de unde:

$$\sigma=\frac{mg}{2\pi r}$$

Întrucît stabilirea exactă a masei picăturii, precum și a razei orificiului prezintă dificultăți, se folosește metoda comparației.

Modul de lucru. În stalagmometrul bine spălat și uscat se introduce, prin aspirare, soluția de electrolit și se lasă să se scurgă volumul cuprins între reperele stalagmometrului, picătură cu picătură, numărînd picăturile. Fie n numărul de picături.

Stalagmometrul se spală bine cu apă distilată, apoi cu apă bidistilată; în el se introduce apă bidistilată pînă la același reper la care a fost și soluția de electrolit. Se lasă să se scurgă picătură cu picătură, numărînd. Fie n' numărul de picături de apă bidistilată.

Se calculează tensiunea superficială a soluției de electrolit cu formula:

$$\sigma=\sigma'\frac{n'\rho}{n\rho'}$$

unde: σ este tensiunea superficială a soluției de electrolit, în dyn/cm;

$\sigma'=72,8$ dyn/cm — tensiunea superficială a apei;

n' — numărul de picături de apă;

n	—	numărul de picături de soluție de electrolit;
ρ	—	densitatea soluției de electrolit;
$\rho' = 1$ g/cm^3	—	densitatea apei bidistilate.

În lipsa stalagmometrului se poate folosi o pipetă gradată de 2 ml, cu condiția să se ia de fiecare dată același volum de lichid (2 ml) și să se lase să se scurgă, din pipeta perfect verticală, picătură cu picătură.

IV.1.10. Determinarea densității soluției de electrolit

Din cele de mai sus rezultă necesitatea determinării densității soluției de electrolit, care este utilă și în alte scopuri.

Cel mai simplu mod de determinare este cu densimetrul, îndeosebi dacă se dispune de densimetru care indică miimea de unitate.

Pentru determinări mai exacte se utilizează metoda determinării densității cu picnometrul.

Modul de lucru. Se cîntărește picnometrul gol și se notează masa m_1. Se umple picnometrul cu apă distilată pînă la reper, se cîntărește și se notează masa m_2.

Se golește de apa distilată, se usucă și se umple picnometrul cu soluție de electrolit, pînă la reper, se cîntărește și se notează masa m_3.

Se calculează densitatea relativă a soluției de electrolit după formula

$$\rho = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1}$$

(Toate cîntăririle se fac la balanța analitică).

O altă modalitate expeditivă de determinare a masei specifice constă în cîntărirea exactă a unui volum de 25—50 ml soluție de electrolit și făcînd raportul

$$\gamma = \frac{\text{masa (g, cîntărită)}}{\text{volum (ml, soluție)}} \; [\text{g/ml}]$$

IV.2. Băile de codepunere a aliajelor nichel-cobalt

Depunerile obținute prin codepunerea electrolitică a nichelului și cobaltului prezintă cîteva proprietăți deosebite ca: duritate mare, rezistență mare la coroziune, structură foarte fină etc.

Ținînd cont de condițiile de electroliză, există pericolul depunerii cobaltului în cantitate mai mare decît cea dorită, fapt ce duce pe de o parte la alterarea calității depunerii, iar pe de altă parte la modificarea conținutului în ioni de Co^{2+} a băii.

Duritatea optimă a depunerii este la un conținut de 25% cobalt.

Pentru a obține asemenea depuneri trebuie reținut că viteza de depunere a cobaltului crește cu concentrația ionilor de Co^{2+} din soluție, cu creșterea *p*H-ului băii și cu creșterea densității de curent și scade cu temperatura.

Dintre acești parametri, cel care trebuie urmărit permanent și menținut la valoarea optimă este conținutul în ioni de Co^{2+} al băii, ceilalți fiind menținuți la valori care să asigure depuneri corespunzătoare din punct de vedere al structurii cristaline.

Soluția de electrolit pentru codepunerea nichelului și cobaltului conține aceiași componenți ca și baia pentru depunerea nichelului, avînd în plus ionii de cobalt. În consecință, toate analizele descrise pentru băile de depunere a nichelului sînt aplicabile și în acest caz. În plus se va determina cobaltul.

IV.2.1. **Determinarea cobaltului**

Principiul metodei. Se dozează nichelul gravimetric și cobaltul volumetric, din aceeași probă.

Reactivi necesari:

— Soluție apoasă de complexon III 0,05 m
— Soluție tampon de *p*H=10
— Amestec de murexid + clorură de sodiu
— Soluție alcoolică de dimetil — glioximă 1%.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de laborator se pipetează 2 ml soluție de electrolit, din baia de electroliză. Se diluează cu 200 ml apă distilată și se aduce cu amoniac diluat la *p*H=6,5. Se aduce la fierbere și apoi se adaugă în exces soluție alcoolică de dimetil-glioximă 1%. Excesul de reactiv (dimetil-glioximă) trebuie să fie de circa cinci ori mai mare decît cantitatea teoretic necesară. Se adaugă apoi, în picături, amoniac diluat, pînă se simte un slab miros de amoniac. În timpul adăugării amoniacului se separă precipitatul roșu de nichel-dimetil-glioximă. Se filtrează imediat, fierbinte, pe creuzet filtrant, într-un pahar conic de 300 ml, curat. Dacă nu se poate efectua filtrarea imediat, proba se poate păstra la loc călduț 1—2 ore. În acest interval de timp trebuie efectuată

filtrarea. Precipitatul se spală cu apă distilată caldă (70—80°C). Precipitatul de pe filtru se usucă apoi la 110—120°C, se cîntărește și se calculează nichelul:

$$Ni = \frac{1\,000 \cdot A}{2} \cdot 0{,}2032 \ [g/l]$$

unde: *A* este cantitatea de precipitat uscat de nichel-dimetil-glioximă.

Filtratul colectat în paharul conic se titrează cu soluție de complexon III 0,05 m, în prezență de amestec murexid+clorură de sodiu, ca indicator. După introducerea indicatorului, se adaugă soluție tampon de *p*H=10 pînă la colorarea soluției în galben, apoi se începe titrarea cu soluție de complexon. Dacă în timpul titrării, culoarea trece la portocaliu, datorită scăderii *p*H-ului, se adaugă din nou amoniac, în picături, pînă ce revine la galben. Titrarea se termină în momentul trecerii culorii în violet.

Calculul rezultatului

1 ml soluție de complex III 0,05 m corespunde la 2,4465 mg Co.

$$Co = \frac{V \cdot f \cdot 2{,}4465}{2} \ [g/l]$$

unde: *V* este volumul de soluție de complexon III 0,05 m cu care s-a titrat, în ml;
f — factorul soluției de complexon III.

Pentru a exprima cobaltul sub formă de sulfat ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$), factorul de transformare este 4,769, iar pentru exprimarea ca sulfamat [$Co(SO_3NH_2)_2$], factorul este 4,527.

Prepararea soluțiilor. Soluțiile de complexon III 0,05 m, tampon de *p*H=10 și amestecul murexid+clorură de sodiu se prepară în modul descris la analiza băilor pentru depunerea nichelului.

Prepararea soluției alcoolice de dimetil-glioximă 1%. Aceasta se prepară prin dizolvarea de dimetil-glioximă în alcool etilic pur, în proporție de 1 g dimetil-glioximă la 125 ml alcool.

IV.3. Băile de depunere a cuprului

În băile de depunere electrolitică a cuprului va trebui determinat cuprul și aciditatea în cazul băilor acide (pe bază de sulfat de cupru).

IV.3.1. Determinarea cuprului

Determinarea cuprului se face în modul descris pentru determinarea cuprului ca impuritate în băile de depunere a nichelului, cu mențiunea că, dată fiind concentrația mai mare a cuprului în baia de cuprare, pentru analiză nu se vor lua 25 ml soluție de electrolit, ci maximum 5 ml, iar calculul se face cu formula:

$$Cu = \frac{V \cdot f \cdot 0,31775}{5} \ [g/l]$$

unde: V este volumul soluției de tiosulfat cu care s-a titrat;
f — factorul soluției de tiosulfat;
5 — numărul de mililitri de soluție luați în lucru.

O altă observație de care se ține seama este că se poate utiliza soluție de tiosulfat 0,05 m în loc de 0,005 m, dată fiind concentrația mai mare a cuprului. În acest caz, în formula de calcul, factorul de transformare va fi 3,1775 în loc de 0,31775. De asemenea, pentru prepararea soluției de tiosulfat se vor cîntări 12,5 g $Na_3S_2O_3 \cdot 5H_2O$ în loc de 1,25 g. În rest se procedează identic.

Pentru a exprima cuprul ca $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, cantitatea de cupru determinată ca mai înainte, exprimată în grame cupru la litru se va înmulți cu factorul 3,93.

IV.3.2. Determinarea acidului sulfuric

Într-un pahar conic se pipetează din baia de electroliză 10 ml soluție de electrolit; se diluează cu circa 150 ml apă distilată și se titrează cu soluție de NaOH 0,1 N, în prezență de metiloranj, (3—4 picături) pînă virează culoarea de la roz la galben-verzui.

1 ml NaOH 0,1 N corespunde la 4,90 mg acid sulfuric. Conținutul în acid sulfuric al băii va fi:

$$H_2SO_4 = \frac{V \cdot f \cdot 4,9}{10} \ [g/l]$$

unde: V este volumul soluției de NaOH 0,1 N cu care s-a titrat, în ml;
f — factorul soluției de NaOH 0,1 N;
4,9 — factorul de transformare, iar 10 reprezintă volumul de soluție de electrolit luat în lucru, în ml.

Întrucît băile de cuprare pe bază de sulfat de cupru și acid sulfuric sînt mult utilizate, prezentăm o metodă rapidă de determinare a sumei $CuSO_4 \cdot 5H_2O + H_2SO_4$, în funcție de densitatea soluției.

În tabelul 12 este dată suma acid+sulfat în funcție de densitatea soluției de electrolit.

Pentru ușurință se poate trasa diagrama: suma acid+sulfat în funcție de densitatea soluției. Pentru utilizarea acestei diagrame este suficient să se determine densitatea soluției cu densimetrul.

Tabelul 12

Conținutul în sulfat și acid sulfuric al electroliților de cuprare în funcție de densitate, la 25°C

Densitatea	Conținutul total de $CuSO_4 \cdot 5H_2O + H_2SO_4$, g/l	Densitatea	Conținutul total de $CuSO_4 \cdot 5H_2O + H_2SO_4$, g/l
1,18	133	1,16	268
1,09	150	1,17	286
1,10	166	1,18	303
1,11	183	1,19	321
1,12	200	1,20	339
1,13	217	1,21	357
1,14	234	1,22	375
1,15	251	1,23	393

Se stabilește deci suma acid sulfuric+sulfat de cupru, pe baza tabelului sau a diagramei. Se face apoi o titrare cu NaOH 0,1 N pentru determinarea acidului sulfuric, în modul arătat mai înainte, iar acidul găsit se scade din suma acid+sulfat.

Băile cianurice de depunere a cuprului au următorii constituenți principali:

— cianură dublă de cupru și metal alcalin;

— cianură alcalină în exces (cianură liberă);

— un carbonat alcalin.

În aceste băi trebuie determinat cuprul, cianura liberă și carbonatul.

IV.3.3. **Determinarea cuprului din băi cianurice**

Pentru determinarea cuprului se distruge întîi cianura, aducîndu-se în același timp cuprul sub formă de sulfat, după care are loc determinarea în modul descris la băile de depunere a nichelului.

Reactivi necesari:

— Soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,05 m
— Soluție saturată de KI, liberă de iodat
— Soluție de amidon 0,5%
— Soluție de KSCN sau NaSCN 0,1 N

— Acid sulfuric concentrat
— Acid azotic concentrat.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 250 ml se introduc 5 ml soluție de electrolit din baie. Se duce paharul cu electrolit sub o nișă bine ventilată și se adaugă apoi 5 ml acid sulfuric concentrat și 1 ml acid azotic concentrat. Are loc distrugerea cianurilor cu degajare de vapori toxici. Se încălzește pînă la apariția unor vapori albi de anhidridă sulfurică, apoi se adaugă 100 ml apă distilată. În această fază, cuprul se găsește în soluție ca sulfat. Determinarea lui în continuare se face în modul următor: se adaugă un vîrf de spatulă de fluorură de amoniu sau de sodiu solidă, 0,1 g biftalat de potasiu solid și apoi soluție saturată de iodură de potasiu în exces. Se titrează iodul pus în libertate, în prezență de 1 ml soluție de amidon 0,5% cu soluție de tiosulfat 0,05 m.

1 ml soluție de $Na_2S_2O_3$ 0,05 m corespunde la 3,1773 mg cupru.

C a l c u l u l   r e z u l t a t u l u i

$$Cu = \frac{V \cdot f \cdot 3{,}1773}{5} \ [g/l]$$

unde: V este volumul soluției de tiosulfat, 0,05 m cu care s-a titrat, în ml;
f — factorul soluției de tiosulfat.

— Cupru exprimat ca cianură de cupru:

$$CuCN = \frac{V \cdot f \cdot 3{,}1773}{5} \cdot 1{,}41 \ [g/l]$$

— Cupru exprimat ca cianură dublă de cupru și sodiu

$$CuNa(CN)_2 = \frac{V \cdot f \cdot 3{,}1773}{5} \cdot 2{,}18 \ [g/l]$$

— Cupru exprimat ca cianură dublă de cupru și potasiu

$$CuK(CN)_2 = \frac{V \cdot f \cdot 3{,}1773}{5} \cdot 2{,}43 \ [g/l]$$

Prepararea soluțiilor necesare se face în modul descris la analiza băilor de depunere a nichelului, cu mențiunea că se cîntăresc 12,5 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ în loc de 1,25 g, iar la calculul factorului se ia 3,54 în loc de 0,354 la numitor.

IV.3.4. Determinarea cianurii libere

Se bazează pe formarea cianurii duble de argint și metal alcalin, în prezența ionului Ag^+.

Reactivi necesari:

— Soluție de $AgNO_3$ 0,1 N
— Soluție de KI 10%
— Soluție apoasă de metiloranj 0,1%.

Modul de lucru. Se pipetează 10 ml soluție de electrolit într-un pahar conic de 250 ml. Se adaugă 100 ml apă distilată, apoi 5 ml soluție de iodură de potasiu 10% și se titrează cu soluție de azotat de argint 0,1 N dintr-o biuretă de 25 ml, pînă apare o tulbureală galbenă persistentă.

Calculul rezultatului

$$NaCN = \frac{9,8 \cdot V \cdot f}{10} \cdot [g/l]$$

$$KCN = \frac{13,0\ V \cdot f}{10}\ [g/l]$$

unde: *V* este volumul de soluție de $AgNO_3$ 0,1 N cu care s-a titrat, în ml;
f — factorul soluției de azotat de argint 0,1 N.

Factorii 9,8 și respectiv 13,0 reprezintă corespondența între soluția de azotat de argint și cianura de sodiu, respectiv de potasiu: 1 ml $AgNO_3$ 1 N corespunde la 9,8 mg NaCN și respectiv la 13,0 mg KCN.

Numitorul reprezintă numărul de mililitri de soluție de electrolit luați în lucru.

Pentru prepararea soluției de azotat de argint 0,1 N și stabilirea factorului soluției, vezi analiza băilor de depunere electrolitică a nichelului.

Pentru prepararea soluției de metiloranj 0,1% se cîntăresc 0,1 g substanță solidă pentru 100 ml apă distilată.

Pentru prepararea soluției de KI 10% se cîntăresc 50 g iodură de potasiu pentru 500 g soluție și se dizolvă apă distilată.

IV.3.5. Determinarea carbonatului alcalin

Determinarea carbonatului alcalin, se bazează pe reacția dintre CO_3^{2-} și Ba^{2+} și atacul $BaCO_3$ format, cu acid clorhidric.

Reactivi necesari:

— Soluție de HCl 1 N
— Soluție de $Ba(NO_3)$ 10% sau $BaCl_2$ 30%
— Soluție de metiloranj 0,1%.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 250 ml se pipetează 10 ml soluție de electrolit și se adaugă 100 ml apă distilată. Se adaugă apoi în exces soluție de azotat de bariu 10% sau de clorură de bariu 30%. Se filtrează; în filtrat se controlează dacă mai precipită $BaCO_3$ prin adăugare de azotat sau clorură de bariu.

Precipitatul de pe filtru se spală cu apă distilată caldă. Se trece apoi precipitatul împreună cu hîrtia de filtru într-un pahar curat, se adaugă 10—20 ml apă distilată și 4—5 picături de metiloranj. Se titrează cu acid clorhidric 1 N pînă indicatorul devine roz.

1 ml HCl 1 N corespunde la 53 mg Na_2CO_3 sau la 69 mg K_2CO_3.

Calculul rezultatului

$$Na_2CO_3 = \frac{V \cdot f \cdot 53}{10} \text{ [g/l]}$$

$$K_2CO_3 = \frac{V \cdot f \cdot 69}{10} \text{ [g/l]}$$

unde: V este volumul de acid clorhidric 1 N folosit la fierbere, în ml;

f — factorul soluției de acid clorhidric 1 N.

Numărul 10 de la numitor se referă la cantitatea de electrolit luat în lucru, în mililitri.

Prepararea soluției de HCl 1 N. Această soluție se găsește în comerț și este preferabil să se procure ca atare, pentru că stabilirea titrului cu carbonat de sodiu obținut din oxalat este dificilă.

Prepararea soluției de azotat de bariu 10%, sau a soluției de clorură de bariu 30%. Se cîntăresc 100 g $Ba(NO_3)_2$ sau respectiv 300 g $BaCl_2$ pentru 1 000 g soluție și se dizolvă în apă distilată, completîndu-se pînă la 1 000 ml.

IV.4. Băile pentru depunerea electrolitică a cromului

În soluțiile de electroliți din băile de cromare se determină analitic cromul hexavalent, cromul trivalent, acidul sulfuric și fierul.

Conținutul în CrO_3 și acid sulfuric trebuie menținut cît mai constant și aceasta se realizează prin introducerea periodică a unor noi cantități din aceste substanțe. Cantitățile necesare de adăugat se stabilesc pe baza rezultatului analizelor. Nu trebuie uitat că anhidrida cromică trebuie adăugată zilnic, ceea ce implică analiza zilnică. În acest caz metodele rapide sînt de mare folos.

Acidul sulfuric se adaugă la intervale mai mari, dar ridică alte probleme. Astfel, după introducerea cantității de H_2SO_4 stabilită analitic, baia trebuie agitată intens și apoi lăsată un timp pentru decantare. Din acest motiv, acidul sulfuric se introduce de obicei în timpul pauzelor de lucru.

În cazul unui exces de acid sulfuric, stabilit tot prin analiză, se introduce în baie, sub agitare, cromat de bariu sau hidroxid de bariu, sau carbonat de bariu proaspăt preparat, în cantități stabilite prin calcul, apoi baia se încălzește la 50—60°C. Se lasă apoi să decanteze 24 ore, timp în care sulfatul de bariu format (insolubil) se depune la fundul băii. Cantitățile necesare sînt: 2,6 g $BaCrO_4$, sau 3,2 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, sau 2 g $BaCO_3$, pentru 1 g H_2SO_4 necesar a fi îndepărtat.

Întrucît depunerea cromului se realizează la temperaturi relativ ridicate, are loc evaporarea unei cantități de apă din soluția de electrolit. Pentru completare se adaugă apă deionizată în așa fel încît să se mențină nivelul în baia de electroliză. (Acest lucru se face la circa 3 ore.) Cel mai indicat este în acest scop să se folosească cu prioritate apă de spălare din baia de recuperare a CrO_3 și numai în lipsa acesteia să se folosească apă deionizată ca atare.

IV.4.1. Determinarea conținutului de anhidridă cromică (crom hexavalent)

Pentru determinare, o primă indicație este furnizată prin măsurarea densității soluției de electrolit. În tabelul 13 este dată corespondența între conținutul în anhidridă cromică și greutatea speci-

Tabelul 13

Conținutul în anhidridă cromică a electroliților de cromare, în funcție de greutatea specifică a soluției la 20°C

Greutatea specifică	Conținutul în CrO_3 /g/l	Greutatea specifică	Conținutul în CrO_3 /g/l	Greutatea specifică	Conținutul în CrO_3 /g/l
1,01	15	1,13	185	1,25	360
1,02	29	1,14	200	1,26	375
1,03	43	1,15	215	1,27	390
1,04	57	1,16	229	1,28	405
1,05	71	1,17	243	1,29	422
1,06	85	1,18	257	1,30	438
1,07	100	1,19	272	1,31	455
1,08	114	1,20	286	1,32	468
1,09	124	1,21	300	1,33	475
1,10	143	1,22	316	1,34	500
1,11	157	1,23	330	1,35	515
1,12	171	1,24	345		

fică, iar în fig. 31 este prezentată nomograma pentru stabilirea cantităţii de anhidridă cromică în electrolit în funcţie de temperatură şi greutatea specifică a soluţiei.

În continuare se dau indicaţii pentru utilizarea nomogramei. Se unesc cu o linie dreaptă punctele care reprezintă valoarea greutăţii specifice determinate şi valoarea temperaturii băii de electroliză. La intersecţia liniei drepte cu scala mediană, se citeşte conţinutul în CrO_3, în g/l. Rezultatele obţinute prin folosirea tabelului şi a nomogramei sînt destul de precise în cazul cînd din baia de electroliză lipseşte fierul şi cromul trivalent.

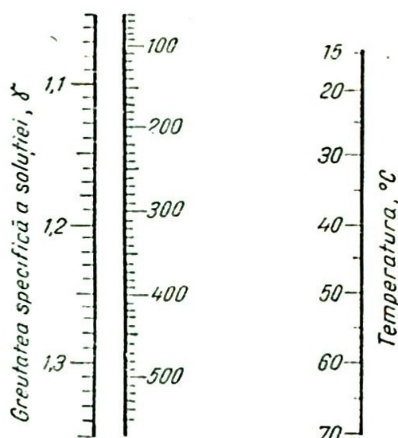


Fig. 31. Nomogramă pentru determinarea cantităţii de CrO_3 în electrolit, în funcţie de temperatură şi de greutate specifică a soluţiei.

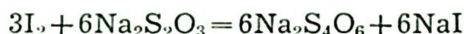
IV.4.2. Determinarea conţinutului de crom hexavalent

Principiul metodei. În mediu acid, cromul hexavalent este redus la crom trivalent, cu iodură de potasiu:



$$2CrO_3 + 6KI + 6H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3I_2 + 6H_2O$$

Iodul pus în libertate este titrat cu tiosulfat de sodiu:



$$3I_2 + 6Na_2S_2O_3 = 6Na_2S_4O_6 + 6NaI$$

Reactivi necesari:

— Soluţie de tiosulfat de sodiu 0,05 m
— Soluţie de iodură de potasiu 10%, liberă de iodat
— Soluţie de amidon 0,5%.

Modul de lucru. Într-un balon cotat de 500 ml se pipetează 10 ml soluţie de electrolit din baia de electroliză şi se aduce la semn cu apă distilată. Din balonul cotat se scot (cu pipeta) 10 ml soluţie şi se trec într-un pahar conic de 250 ml. Se adaugă 100—150 ml apă distilată, apoi circa 2 g fluorhidrat de fluorură de amoniu ($NF_4 \cdot HF$), respectiv un vîrf de spatulă de fluorură de amoniu pentru a elimina influenţa fierului prezent eventual în soluţia de electrolit. Se acidulează cu 15 ml HCl concentrat, apoi se adaugă în exces soluţie de KI 10%. Dintr-o biuretă de 25 ml

se titrează apoi încet cu tiosulfat de sodiu 0,05 m pînă ce culoarea brună a soluţiei devine un galben-palid, cînd se introduce 1 ml soluţie de amidon 0,5% continuîndu-se titrarea pînă la decolorare totală şi persistentă.

1 ml soluţie de $Na_2S_2O_3$ 0,05 m corespunde la 1,667 mg CrO_3.

Ţinînd cont de cantitatea de electrolit ajunsă în vasul de titrare (0,2 ml), conţinutul soluţiei în ahidridă cromică va fi:

$$CrO_3 = \frac{V \cdot f \cdot 1{,}667}{0{,}2} \ [g/l]$$

unde: V este volumul soluţiei de tiosulfat 0,05 m cu care s-a titrat, în ml;
f — factorul soluţiei de tiosulfat.

IV.4.3. **Determinarea conţinutului de crom trivalent** (Cr^{2+})

Principiul metodei constă în oxidarea cromului trivalent la crom hexavalent şi titrarea acestuia în modul descris.

Modul de lucru. Din balonul cotat de 500 ml (v. determinarea CrO_3) se pipetează 10 ml şi se trec într-un pahar conic de 250 ml. Se adaugă 0,2 g peroxid de sodiu şi se fierbe 20—30 min. După răcire se diluează cu 100 ml apă distilată şi se procedează la determinarea cromului hexavalent în modul descris anterior.

1 ml soluţie de $Na_2S_2O_3$ 0,05 m corespunde la 0,8665 mg Cr^{3+} sau la 2,533 g Cr_2O_3.

Ţinînd cont că o cantitate de 0,2 ml soluţie de electrolit s-a transformat în crom trivalent, pentru calcul se va utiliza formula:

$$Cr^{3+} = \frac{(V'-V) \cdot f \cdot 0{,}8665}{0{,}2} = (V'-V) \cdot f \cdot 3{,}6325 \quad [g/]$$

sau

$$Cr_2O_3 = \frac{(V'-V) \cdot f \cdot 2{,}533}{0{,}2} = (V'-V) \cdot f \cdot 12{,}665 \quad [g/l]$$

unde: V este volumul de soluţie de tiosulfat de sodiu 0,05 m folosit la titrarea pentru determinarea CrO_3 (crom hexavalent), în ml;
V' — volumul de soluţie de tiosulfat de sodiu 0,05 m folosiţi la a doua titrare (se titrează tot cromul din soluţie), în ml;
f — factorul soluţiei de tiosulfat.

Soluţiile se prepară în modul arătat la determinarea cuprului din băi cianurice.

IV.4.4. Determinarea acidului sulfuric

Principiul metodei. Se precipită ionul sulfat sub formă de sulfat de bariu, după ce în prealabil anhidrida cromică a fost redusă la crom trivalent.

Reactivi necesari:
- Soluție de amestec reducător
- Soluție de clorură de bariu 10%.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 250 ml se pipetează 10 ml soluție de electrolit, se adaugă 100 ml soluție de amestec reducător și se aduce la fierbere timp de 10—15 min. Se diluează apoi la 150 ml cu apă distilată caldă și se lasă în repaus, la temperatura de 70—80°C, timp de minimum o oră. Se filtrează și se spală pe filtru cu apă caldă pînă dispare culoarea verde din hîrtia de filtru. În filtratul cald (circa 70°C) se adaugă încet, dar fără pauze, 10 ml soluție de $BaCl_2$ 10%. Se lasă din nou în repaus la 70°C timp de 2—4 ore, apoi se filtrează pe hîrtie bandă albastră. Precipitatul de $BaSO_4$ de pe filtru se spală cu apă caldă, se usucă, și apoi se incinerează (la circa 800°C) într-un creuzet de porțelan sau de platină, cîntărit în prealabil.

233,42 g $BaSO_4$ corespunde la 98 g acid sulfuric.

Conținutul în acid sulfuric al băii va fi:

$$H_2SO_4 = (P - P_0) \times 42 \quad [g/l]$$

unde: P_0 este masa creuzetului gol, în g;
P — masa creuzetului $+ BaSO_4$, în g.

(Este important a se respecta timpii indicați).

Prepararea soluției de amestec reducător. Se face un amestec din 100 ml acid clorhidric cu $d=1{,}19+100$ ml acid acetic glacial $+60$ ml alcool etilic de 96% vol$+200$ ml apă distilată.

IV.4.5. Determinarea fierului ca impuritate

Conținutul în Fe^{3+} al băii, în cantități de peste 15 g/l duce la depuneri de crom lipsite de duritate și cu aspect lăptos din care cauză se impune determinarea periodică a conținutului în fier.

Principiul metodei. În condițiile băii de cromare, determinarea fierului se poate face prin simplă titrare cu soluție de complexon III.

Reactivi necesari:
- Soluție de complexon III 0,05 m.
- Soluție de acid salicilic sau acid sulfosalicilic 10%

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 250 ml se pipetează 10 ml soluție de electrolit, se diluează cu 10 ml apă distilată și circa 2 ml soluție de acid salicilic sau sulfosalicilic 10% (ca indicator) și se titrează cu soluție de complexon III 0,05 m pînă la schimbarea culorii de la portocaliu la galben.

1 ml soluție de complexon III 0,05 m corespunde la 2,7923 mg fier.

$$\text{Fier} = \frac{V \cdot f \cdot 2{,}7923}{10} \ [\text{g/l}]$$

unde: V este volumul soluției de complexon III 0,05 m cu care s-a titrat, în ml;
f — factorul soluției de complexon III;
10 — cantitatea de soluție de electrolit luată în lucru, în ml.

Prepararea soluției de complexon III și stabilirea factorului se face în modul arătat la determinarea nichelului, iar soluția de acid salicilic sau sulfosalicilic, prin dizolvarea a 100 g acid în 900 ml apă distilată.

IV.5. Băile pentru depunerea electrolitică a fierului

IV.5.1. Determinarea acidității libere

Principiul metodei. Întrucît acidul liber este un acid puternic se face titrare simplă acido-bazică.

Reactivi necesari:
- — Soluție de NaOH 0,1 N.
- — Soluție apoasă de albastru de brom-fenol 0,1%.

Modul de lucru. Într-un pahar conic de 200 ml se pipetează 25 ml soluție de electrolit, se diluează cu 100 ml apă distilată și se adaugă 1 ml soluție albastru de brom-fenol ca indicator. Se titrează cu soluție de NaOH 0,1 N pînă la apariția culorii albastru deschis.

1 ml soluție de NaOH 0,1 N corespunde la 3,65 mg HCl sau la 4,90 g H_2SO_4.

Calculul rezultatului

$$HCl = \frac{V \cdot f \cdot 3{,}65}{25} \ [\text{g/l}]$$

$$H_2SO_4 = \frac{V \cdot f \cdot 4{,}90}{25} \ [\text{g/l}]$$

unde: V este volumul soluţiei de NaOH 0,1 N cu care s-a titrat, în ml;
f — factorul soluţiei de NaOH;
25 — cantitatea de soluţie (proba) luată în lucru, în ml.

Observaţie. Dacă baia conţine săruri ferice, acestea hidrolizează, încît vor consuma şi ele soluţie de NaOH şi în consecinţă rezultatele obţinute vor fi mai mari decît aciditatea reală. Pentru a evita aceste erori, peste proba de analizat se introduc 1—2 ml soluţie de clorură stanoasă (decolorare completă a soluţiei), care reduce ionii ferici la ioni feroşi.

Prepararea soluţiilor de NaOH 0,1 N şi de $SnCl_2$ se face în modul descris anterior.

Soluţia de albastru de brom-fenol se obţine prin dizolvarea a 0,1 g albastru de brom-fenol în 100 ml apă distilată.

IV.5.2. **Determinarea fierului**

Se determină prin titrare cu permanganat de potasiu 0,1 N în modul descris la determinarea fierului din băile pentru depunerea electrolitică a nichelului (v. p. 116).

Pentru calcule se ţine seama de faptul că 1 ml soluţie de $KMnO_4$ 0,1 N corespunde 5,5846 mg Fe.

Proba de soluţie de electrolit luată în lucru este 2 ml. În acest caz

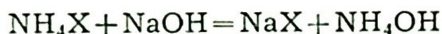
$$Fe = \frac{V \cdot f \cdot 5,5846}{2} \ [g/l]$$

unde: V este volumul soluţiei de $KMnO_4$ 0,1 N cu care s-a titrat, în ml;
f — factorul soluţiei de $KMnO_4$.

IV.5.3. **Determinarea amoniacului**

În baia de electroliză amoniacul se găseşte sub formă de sulfat sau de sare Mohr (sulfat dublu de fier şi amoniu).

Principiul metodei. Amoniacul din sarea de amoniu se pune în libertate prin tratare cu o bază puternică, pe baza reacţiei:



$$NH_4X + NaOH = NaX + NH_4OH$$

Reactivi necesari:

— Soluţie de NaOH 10%
— Soluţie de H_2SO_4 0,1 N
— Soluţie de NaOH 0,1 N.

Modul de lucru. Se montează instalaţia ca în fig. 32. Se pipetează 2 ml soluţie de electrolit de analizat şi se introduc în balonul *1* (Kajeldahl). Se diluează cu 50 ml apă distilată. Se introduce dopul balonului, şi după ce se controlează cufundarea tubului *2* în soluţia de acid sulfuric 0,1 N se lasă să curgă 2—3 ml NaOH din pîlnia *3*. Amoniacul pus în libertate este desorbit din soluţie prin fierberea soluţiei cu ajutorul becului de gaz şi trece prin refrigerent în vasul care conţine 50 ml H_2SO_4 0,1 N. După 20—30 min amoniacul din probă este epuizat.

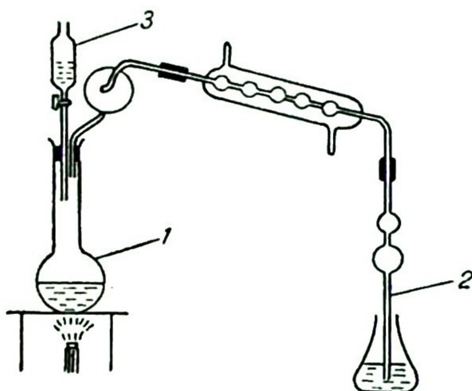


Fig. 32. Instalaţia pentru determinarea amoniacului.

Se ia paharul conic cu acid sulfuric, în care s-a făcut absorbţia amoniacului şi se titrează excesul de acid sulfuric cu soluţie de NaOH 0,1 N în prezenţă de metiloranj, pînă se schimbă culoarea de la roz la galben pai.

Fie V_1 volumul soluţiei de H_2SO_4 0,1 N introdus în vasul de adsorbţie a amoniacului, V_2 volumul de soluţie de NaOH 0,1 N cu care s-a titrat excesul de acid sulfuric, f_1 şi f_2 factorii soluţiilor de H_2SO_4 şi respectiv de NaOH.

Conţinutul de amoniac în baie se calculează cu relaţia:

$$NH_3 = (V_1 f_1 - V_2 f_2) \cdot \frac{1,7}{2} \ [g/l]$$

$$(NH_4)_2SO_4 = (V_1 f_1 - V_2 f_2) \cdot \frac{1,7}{2} \cdot 3,881 \quad [g/l]$$

IV.6. Băile de depunere electrolitică a argintului

Pentru depunerea electrolitică a argintului se utilizează încă băi pe bază de cianură care nu au fost încă înlocuite deşi sînt toxice. În analiza lor se vor determina; argintul, cianura liberă şi carbonatul.

IV.6.1. Determinarea argintului

Argintul se găsește sub formă de ioni Ag^+ și sub formă de ioni complecși.

Principiul metodei. Se scoate argintul din complecși și apoi se precipită cu sulfocianură.

Reactivi necesari:

— Soluție de KSCN 0,1 N.
— Soluție saturată de alaun de fier și amoniu.

Modul de lucru. Din baia de electroliză se pipetează într-un pahar conic, cu pipetă cu pară de cauciuc sau cu piston, 10 ml soluție de electrolit și se adaugă 20 ml acid sulfuric concentrat, și 5 ml acid acetic concentrat. Se lucrează sub nișă bine ventilată. După dizolvarea precipitatului alb format, se lasă să se răcească, apoi se adaugă 50 ml apă distilată și 1 ml soluție saturată de alaun de fier și amoniu, care servește ca indicator. Din biuretă se titrează, picătură cu picătură, cu soluție de sulfocianură de potasiu 0,1 N pînă la apariția unei ușoare colorații în roz.

1 ml soluție KSCN 0,1 N corespunde la 10,787 mg argint.

$$Ag = \frac{V \cdot f \cdot 10{,}787}{10} \; [g/l]$$

unde: V este volumul de sulfocianură de potasiu 0,1 N cu care s-a titrat, în ml;
f — factorul soluției de KSCN 0,1 N;
10 — volumul de soluție de electrolit luat în lucru, în ml.

Prepararea reactivilor. Soluția de KSCN 0,1 N se prepară în modul descris la depunerea electrolitică a cuprului din băi pe bază de cianuri.

Prepararea soluției saturate de alaun de fier și amoniu $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$). Se face o soluție saturată la rece de alaun căreia i se adaugă acid azotic pînă dispare culoarea brună.

Determinarea cianurii libere și a carbonatului se efectuează identic ca în cazul băilor cianurice de depunere electrolitică a cuprului (v. p. 125 ș. n.). Trebuie reținut faptul că în cazul băilor cianurice de depunere a argintului, cianura liberă are tendința de a scădea, iar carbonatul de a crește, astfel încît controlul analitic periodic este strict necesar, pentru a se face corecțiile de compoziție.

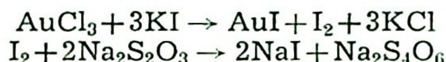
IV.7. Băile de depunere electrolitică a aurului

Pentru depunerea galvanoplastică a aurului se folosesc băi pe bază de clorură aurică, dar depunerea din aceste băi se poate face numai pe aur, respectiv pe un strat subțire de aur depus din băi de cianură dublă de aur și sodiu sau potasiu. Ca atare, trebuie luate în considerație atît băile pe bază de clorură aurică, acide, cît și cele pe bază de cianură.

4.7.1. Determinarea aurului

În cazul băilor de cianură dublă, se aduce aurul sub formă aurică, prin tratare cu amestec de 3 părți HCl și 1 parte HNO_3.

Principiul metodei. Se reduce ionul auric la ion auros prin tratare cu iodură de potasiu, iar iodul pus în libertate se titrează cu tiosulfat de sodiu:



$$AuCl_3 + 3KI \rightarrow AuI + I_2 + 3KCl$$
$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Reactivi necesari:

— Soluție de tiosulfat de sodiu 0,05 m,
— Soluție de amidon 0,5%,
— Soluție de iodură de potasiu saturată.

Modul de lucru. Din baia de electroliză pe bază de clorură aurică se pipetează 10 ml soluție de electrolit într-un pahar conic. Se adaugă 100 ml apă distilată, iodură de potasiu în exces, apoi 1 ml soluție de amidon și se titrează cu soluție de tiosulfat pînă persistă decolorarea soluției.

C a l c u l u l   r e z u l t a t u l u i

1 ml soluție de tiosulfat 0,05 m corespunde la 4,925 mg Au.

$$Au = \frac{V \cdot f \cdot 4{,}925}{10} \ [g/l]$$

unde: V este volumul soluției de $Na_2S_2O_3$ cu care s-a titrat, în ml;
f — factorul soluției de tiosulfat.

În cazul băilor pe bază de cianură dublă, se pipetează 10 ml soluție de electrolit, folosind para de cauciuc sau pipeta cu piston. Sub nișă bine ventilată, se tratează cu 10—15 ml amestec format din 3 părți HCl concentrat și 1 parte HNO_3 concentrat, încălzin-

du-se ușor, pînă nu se mai degajă gaze. Se adaugă 100—150 ml apă distilată și se procedează în continuare în modul descris mai înainte.

IV.7.2. Determinarea cianurii libere

Determinarea se face prin titrare cu azotat de argint, în modul descris la băile de cianuri duble de cupru și sodiu sau potasiu.

IV.7.3. Determinarea fosfatului

Determinarea fosfatului se face ca în cazul băilor de clorură aurică.

Principiul metodei. Se precipită ionul fosfat ca $MgNH_4PO_4$ în prezență de exces de ioni de Mg^{2+}, după care se retitrează acest exces cu complexon III.

Reactivi necesari:

— Soluție de complexon III, 0,05 m.
— Soluție tampon de $pH=10$.
— Amestec ericrom T+clorură de sodiu.
— Soluție de clorură de magneziu.

Modul de lucru. Într-un pahar conic, se pipetează 10 ml soluție de electrolit, se adaugă circa 100 ml apă distilată, după care se adaugă soluție tampon de $pH=10$, pînă se aduce soluția la acest pH. Se adaugă un vîrf de spatulă de KCN (agent de complexare a metalelor grele), indicatorul (amestec ericrom T+NaCl) și soluție 0,02 m de $MgCl_2$ pînă la trecerea culorii din albastru în roșu și încă 1—2 ml în exces. Se adaugă un volum egal de alcool, după care se titrează cu soluție de complexon III 0,05 m pînă la virajul culorii de la roșu la albastru.

C a l c u l u l   r e z u l t a t u l u i

$$P_2O_5 = \frac{(V - vf) \cdot 1,4194}{10} \ [g/l]$$

unde: V este volumul de $MgCl_2$ 0,05 m utilizat, în ml;
v — volumul de complexon III 0,05 m cu s-a titrat, în ml;
f — factorul soluției de complexon III.

V. Proiectarea și executarea modelelor

Dacă se dispune de o baie de electroliză bună și condițiile de lucru sînt respectate, electroformarea (depunerea galvanoplastică) în sine nu pune probleme, un volum mai mare de muncă fiind cerut de confecționarea modelelor pe care se face depunerea și, eventual, de înglobarea galvanoplastiilor în plăci suport și materiale de umplutură.

În cele ce urmează se va înțelege prin *model* obiectul pe care urmează să se facă depunerea galvanică, indiferent dacă este vorba de o copie a obiectului, depunerea reprezentînd în acest caz negativul formei obiectului, sau dacă obiectul pe care urmează a se face depunerea este deja un negativ, depunerea urmînd a fi copia fidelă a piesei pe care s-a făcut modelul.

V.1. Aspecte ale proiectării

Există expresia: „o bună depunere galvanică începe în biroul de proiectare“. Într-adevăr, reușita lucrului în galvanoplastie depinde în mare măsură de model. Încă în faza de proiectare, problema confecționării unor piese pe cale galvanoplastică trebuie să fie în mîna unor persoane competente în problemă, care să cunoască avantajele și dezavantajele metodei, posibilitățile ei, condițiile pe care trebuie să le îndeplinească modelul. În fond, așa cum proiectantul unor piese obținute prin turnare, forjare, ambutisare, prelucrare prin așchiere etc., la stabilirea formei piesei, trebuie să țină seama de pocesul tehnologic de execuție, de utilajul existent etc., tot astfel trebuie să se țină seama și de unele condiții impuse de procesul tehnologic al depunerii galvanoplastice și de utilajul existent în secția de galvanotehnică. Astfel, dacă există dificultăți în realizarea pe cale mecanică a unor piese, sau costul execuției este exagerat, dacă se impun toleranțe dimensionale strînse la piese cu contur complicat, dacă trebuie să fie realizate reproduceri extrem de fine ale unor suprafețe (aspect de piele, lemn etc.), proiectantul va opta pentru metoda galvanoplastică în măsura în care detalii obligatorii de formă, nu contravin condițiilor în care electroformarea dă rezultate bune.

Proiectantul trebuie să țină seama de puterea de pătrundere a băii de electroliză, care variază de la caz la caz, dar în general este destul de mică și uneori foarte mică (depunerea cromului) și, ca urmare, în cazul unor piese cu contur foarte reliefat vor apărea importante diferențe în grosimea depunerii. Mai mult, dacă există unghiuri ascuțite spre interior, depunerea la muchii va fi de numai cîteva zecimi de milimetru, în timp ce pe vîrfuri va atinge 4—7 mm. În plus, zonele în care densitatea reală de curent este mică, sînt concentratoare de tensiuni interne, impunînd, pentru evitarea tuturor neajunsurilor, un ansamblu de măsuri și condiții de lucru, care fac procedeul incomod și ineficient. Din aceste motive, se impune:

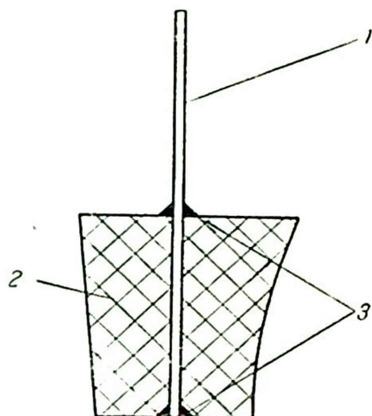


Fig. 33. Secțiune printr-un model de toc de pantof, pregătit pentru galvanoplastie:
1 — conductor electric suport; 2 — model din material plastic; 3 — lăcuire în zona contactelor electrice.

— să se evite pe cît posibil formele cu relief pronunțat (fig. 33);

— să se prefere suprafețele convexe în locul celor concave;

— cînd suprafețele concave nu pot fi totuși evitate și ele fac parte din suprafața semnificativă a piesei, se recomandă ca, pe cît posibil, raza de curbură să nu fie mai mică de 12,5 mm;

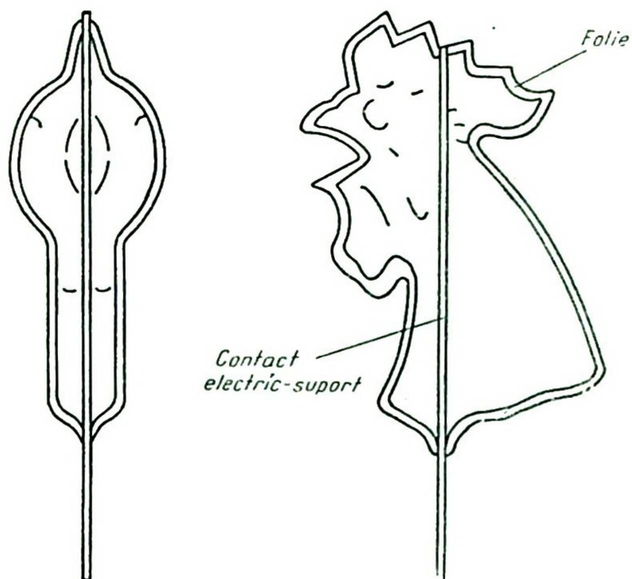
— porțiunile cu forme difertie ale suprafețelor să fie racordate cu suprafețe cu raze de curbură cît mai mari (fig. 34—35);

— suprafețele plane se vor racorda prin unghiuri mari (peste 90°). În orice caz, se vor evita pe cît posibil unghiurile ascuțite, îndeosebi cele spre interior.

Trebuie știut că dacă piesa este plană sau cilindrică, în băi de sulfamat se poate lucra cu densități de curent de pînă la 90 A/dm^2, obținîndu-se o viteză de depunere de pînă la 1 mm/h, în timp ce piesele cu contur complicat obligă să se lucreze cu 3—4 A/dm^2. În afară de faptul că în al doilea caz viteza de lucru este nesatisfăcătoare, efectul impurităților este accentuat și impune măsuri suplimentare.

De asemenea, trebuie avut grijă ca unele părți să nu ecraneze altele, iar găurile să se prevadă a fi date după realizarea cojii galvanoplastice.

Fig. 34. Secţiune printr-un model de cap de cocoş confecţionat din folie de polistiren vidată.



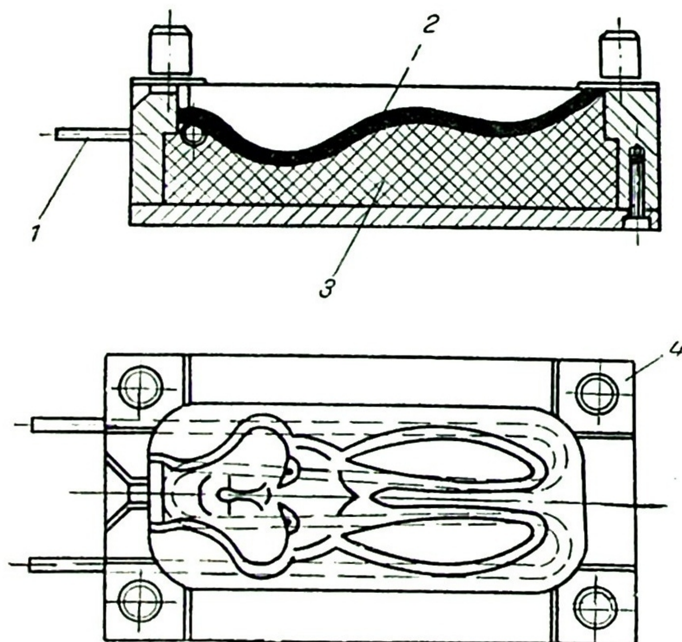


Fig. 35. Matriţă de suflare cu cuib galvanoplastic, cu umplutură de răşină epoxidică armată cu microsfere de sticlă:
1 — canal de răcire; *2* — coajă din nichel electroformată; *3* — răşină epoxidică; *4* — cadru din oţel.

Abaterile de la aceste reguli fac de multe ori procedeul ineficient, implică operații și prevederi suplimentare, măresc probabilitatea de a rebuta piesa.

V.2. Alegerea materialului pentru confecționarea modelelor

La alegerea materialului pentru confecționarea modelului este bine să se țină seama de următoarele:

1. Numărul de coji galvanice ce se vor executa pe același model. Astfel, cînd se execută serii mari pe același model și există posibilitatea extragerii modelului din depunere, este indicat ca modelul să fie confecționat din oțel inoxidabil.

2. Prelucrabilitatea mecanică a modelului. Dacă pe model se execută serii mici de coji galvanoplastice și există posibilități de uzinare fără dificultăți, modelul se confecționează din oțel. Cînd modelul se prelucrează în parte manual, se poate confecționa din cupru sau alamă (gravorii au preferință pentru aceste materiale).

3. Complexitatea conturului piesei. Cînd modelul prezintă unghiuri negative sau formă complicată pune probleme pentru desprinderea cojii de pe model, iar pe de altă parte se cere o precizie relativ mare de execuție; la confecționarea modelelor se pot folosi aliaje metalice ușor fuzibile.

În tabelul 14 se dau cîteva compoziții de aliaje ușor fuzibile, utilizate pentru confecționarea modelelor.

Tabelul 14

Compoziția unor aliaje ușor fuzibile

Aliajul	Compoziția aliajului, %						Temperatura de fuziune, °C
	Bi	Sn	Pb	Cd	Zn	Hg	
I	50	12,5	25	12,5	—	—	60
II	47	—	37	7	—	10	65
III	50,2	25	25	—	—	—	91
IV	53	26	—	21	—	—	103
V	42	—	42	—	16	>	108
VI	56	—	44	—	—	—	125
VII	58	42	—	—	—	—	136
VIII	62	—	—	38	—	—	144

Se pot de asemenea utiliza diferite ceruri, materiale plastice, etc. În tabelul 15 se dau cîteva compoziții de ceruri utilizabile la confecționarea modelelor.

Tabelul 15

Compoziții de ceruri pentru modele

Compoziția	Componenții, părți în greutate				
	Ceară naturală	Parafină	Cerezină	Grafit	Terebentină
I	80	10	—	8	2
II	40	10	30	15	6
III	45	—	—	1	2
IV	25	50	45	18	4
V	65	5	—	3	—
VI	30	—	15	—	5

Dezvoltarea deosebită din ultimii ani a electroformării a fost însoțită de folosirea pe scară tot mai largă a materialelor plastice pentru obținerea modelelor. În cele ce urmează sînt prezentate exemple de asemenea materiale, firmele producătoare și modul de folosire a lor.

Dentacril tehnic. Producător: Uzinele Farmaceutice Unite din Praga. Este o rășină metacrilică cu polimerizare în bloc, recomandabilă pentru confecționarea de modele turnate care necesită prelucrări mecanice ulterioare cu solicitare mecanică mare. Modelele cu volum mai mare de 1 l se toarnă pe etape, în cantități de 400—600 g, pentru a nu se produce tensiuni interne prea mari. Formele în care se poate turna această rășină pot fi confecționate din metal, ipsos, sticlă.

Desprinderea dentacrilului de formă se asigură cu soluție de parafină în benzină.

De reținut că nu se pot folosi forme de polistiren, cauciuc sau alte materiale, care se dizolvă în metacrilat.

Nestrapol 450. Producător: Policolor București. Este o rășină poliesterică nesaturată, care în prezență de circa 2% catalizator și circa 1% accelerator, polimerizează în bloc. I se pot adăuga ingrediente: PCV tip S de producție Combinatul Chimic Borzești, negru de fum, pulbere de sticlă etc., în proporție de 20—50%. Pentru reducerea casanței, se poate adăuga pînă la 10% plastifiant (dioctilftalat, dioctil-sebacat).

În cazul modelelor de dimensiuni mari, pentru a atenua efectul caloric al procesului de polimerizare și implicit pentru a reduce tensiunile interne, se reduce cantitatea de catalizator pînă la circa 0,4% și cea de accelerator la circa 0,2%.

Formele în care se toarnă Nestrapolul pot fi confecționate din orice material care nu se dizolvă în poliesterul propriu-zis sau în stiren: ipsos, metal etc.

Pentru desprinderea modelului de forma de turnare, în cazul în care aceasta este metalică, se folosește o soluție alcoolică 10% de polivinil-pirolidonă. Se pot folosi și alcooli polivinilici, în acest caz, forma trebuie în prealabil bine degresată pentru ca umectarea să fie bună.

În cazul formelor din ipsos sau lemn se folosește soluție de parafină în benzină.

Lac poliesteric 6712. Producător: Policolor București. În cazul în care nu se dispune de rășină poliesterică, se poate folosi cu succes lac poliesteric de tipul celui pentru industria mobilei. Pentru trecerea lacului sub formă de bloc se folosesc catalizatori și acceleratori livrați sub denumirea de „Cobalt tip 613" și „Întăritor tip 608". Proporțiile sînt aceleași ca și în cazul Nestrapolului: 2% întăritor (catalizatorul) și 1% naftenatul de cobalt (acceleratorul).

Versamid 940. Producător: General Mills Inc. U.S.A. Este o poliamidă cu punctul de topire la circa 80°C. Dă o reproducere foarte fidelă a suprafețelor.

Rășini epoxidice. Modelele obținute din rășini epoxidice au proprietăți mecanice deosebite. Prețurile relativ mari ale acestor rășini, cît și a dentacrilului, face ca utilizarea lor să nu fie justificată decît pentru cazuri speciale.

4. Comportarea materialului la acțiunea băii. Materialul din care se confecționează modelul trebuie să fie indiferent față de acțiunea chimică a băii, să reziste la temperatura de lucru, să aibă coeficient de dilatație cît mai apropiat de cel al metalului ce se depune, să prezinte o rigiditate corespunzătoare și să permită o conductibilizare de calitate. Trebuie, de asemenea, să nu aibă acțiune dăunătoare asupra depunerii metalice de pe model (de exemplu modelele din metale ușor fuzibile fac ca depunerile de nichel să fie fragile) și să poată fi executată ușor desprinderea depunerii de pe model.

V.3. Modul de confecționare a modelelor

În funcție de materialul ales, de profilul obiectului etc., pentru confecționarea modelelor se poate utiliza unul din următoarele procedee:

— prin prelucrare mecanică;
— prin depunere galvanoplastică;

— prin turnare;

— prin vid.

Nu vom insista asupra prelucrării mecanice. Persoanele de specialitate cunosc toate detaliile operațiilor, neexistînd probleme specifice deosebite. Trebuie doar atras atenția că depunerea urmărește suprafața modelului în toate detaliile, la cote extrem de strînse (submicronice) și că orice denivelare pe suprafața modelului constituie un obstacol în calea desprinderii cojii galvanice, dacă această desprindere se face, fie și numai parțial (în unele zone), prin glisare. Astfel, dacă depunerea se face pe o formă conică cu conicitate mică, și nu este perfect lustruită, desprinderea va fi greoaie, orice riz opunîndu-se mișcării de alunecare. Se impune, prin urmare, o prelucrare a suprafeței modelelor la un înalt grad de finețe. Dacă, de exemplu, acestea vor fi lustruite, depunerea obținută va fi lucioasă. O amprentă pe model, în caz că nu implică exfoliere, va fi regăsită în depunerea metalică.

Confecționarea modelelor prin depunere galvanoplastică. Pentru reproducerea în serie a unor lucrări de artă sau în tehnica multiplicării discurilor etc., modelele, reprezentînd negativul piesei, se pot confecția galvanoplastic direct de pe original sau după o copie a acestuia. Asemenea modele (negative) se confecționează de obicei din nichel, cupru sau fier.

Procedeul este relativ simplu: se asigură, printr-un tratament adecvat, dezlipirea depunerii de piesa (prototipul) pe care se formează modelul galvanoplastic, în cazul în care piesa este metalică, sau se conductibilizează aceasta, dacă este confecționată din materiale neconductoare. Se introduce piesa în baia electrolitică și se efectuează depunerea în condiții de depunere galvanoplastică obișnuite, pînă cînd se consideră satisfăcătoare grosimea depunerii. După scoaterea din baie, se desprinde coaja galvanoplastică formată — care urmează a constitui modelul — de piesa pe care s-a făcut depunerea, se ajustează și se încastrează într-o placă din material neconductor. Trebuie avut grijă ca trecerea de la suprafața metalică a modelului la cea neconductoare să se facă fără denivelări cu unghiuri negative, care ar împiedeca ulterior desprinderea depunerii de pe model. În multe cazuri, detalii de suprafață de mare finețe nu pot fi reproduse fidel prin nici o altă metodă.

Confecționarea modelelor prin turnare. În cazul unor profile complicate și la care se cere respectarea tuturor detaliilor, dacă există un prototip sau dacă este necesar să se obținem mai multe modele, acestea se confecționează de preferință prin turnare. Desigur, în

acest caz se vor folosi materiale ușor fuzibile sau care se află inițial în stare fluidă, dar se întăresc în forma de turnare. Asemenea materiale sînt aliajele metalice ușor fuzibile, diferitele compoziții de ceruri, materiale plastice cum sînt poliamidele cu punct de topire scăzut, rășinile epoxidice, poliesterii nesaturați.

Forma de turnare se execută prin aceleași procedee ca și modelele galvanoplastice, cu specificarea că întotdeauna forma reprezintă negativul modelului ce urmează a fi confecționat. În plus, în cazul în care se dispune de un prototip, forma se poate executa din ipsos, material care nu face parte dintre cele recomandate pentru confecționarea modelelor. Cele mai bune forme se obțin din cauciuc siliconic.

Forma de turnare trebuie să reproducă în toate detaliile negativul suprafeței modelului și să fie demontabilă încît să permită extragerea modelului fără dificultăți.

Odată executată forma de turnare, suprafața activă a acesteia se tratează, pentru ca materialul care urmează a se turna, să nu se lipească de formă. Soluțiile sau substanțele cu care se tratează suprafața activă a formei sînt alese în funcție de materialul din care este confecționată forma, cît și în funcție de natura materialului ce urmează a fi turnat.

De exemplu, formele din ipsos se tratează (impregnează) cu soluție de parafină dizolvată în benzină atunci cînd urmează a fi obținut un model din rășini metacrilice, cu soluție de alcooli polivinilici atunci cînd urmează a se turna rășini poliesterice și cu lacuri nitrocelulozice pentru modele din ceară. Din acest punct de vedere, în afară de alte avantaje pe care le prezintă, formele confecționate din cauciuc siliconic nu necesită nici un tratament special. Trebuie avut în vedere că într-o serie de cazuri, coaja electroformată (depunerea galvanoplastică) se secționează și în consecință trebuie prevăzut în acest scop spațiu de tăiere. Acest spațiu se asigură ori la confecționarea prototipului, ori printr-un adaos la forma de turnare.

Așa cum s-a arătat, pentru confecționarea prin turnare a modelelor, se pot folosi o serie de materiale. Alegerea unuia sau altuia se face în funcție de disponibilități, preț de cost, cerințe speciale etc.

Aliajele metalice ușor fuzibile prezintă avantajul că nu trebuie conductibilizate și au o bună stabilitate dimensională. În schimb, urme din aceste metale ajunse în depozitul de nichel electroformat, conduc la fragilitatea acestuia.

Modelele din ceară sînt ieftine, materialele sînt accesibile, dar sînt destul de fragile, greu de conductibilizat, cu coeficienți de

dilatare destul de mari, încît nu se recomandă decît în cazul depunerilor de cupru obținute la densități mici de curent.

Folosirea rășinilor poliesterice permite obținerea unor modele robuste, de calitate. Aceste modele pot fi finisate foarte bine după scoaterea lor din forma de turnare, iar conductibilizarea nu pune probleme deosebite.

Poliamida Versamid 940 oferă posibilitatea copierii unor foarte fine detalii de suprafață. Prezintă, însă, inconvenientul că are un interval restrîns de temperatură în care are fluiditatea corespunzătoare turnării. Se utilizează cu succes cînd formele de turnare sînt din cauciuc siliconic.

Confecționarea modelelor prin vid. Procedeul este simplu și avantajos atunci cînd este nevoie de un mare număr de modele și nu este necesară reproducerea unor detalii fine ale suprafeței. Necesită însă utilaj cu care sînt dotate în mod curent unitățile care prelucrează materiale plastice și pe care nu dispun atelierele de galvanizare.

În mare, procedeul constă în „sugerea“ materialului încălzit cu radiații infraroșii, într-o matriță, din care se aspiră aerul cu o pompă de vid. Materialul, care trebuie să fie sub formă de placă (folie), încălzit la temperatura de înmuiere, este presat de aerul atmosferic în matrița vidată. Se răcește menținînd vidul, apoi, după întărire se permite accesul aerului în matriță și se scoate modelul obținut, care trece la prelucrare în vederea depunerii galvanoplastice.

În ultimă instanță, acest procedeu este analog procedeelor de formare a materialelor plastice sub vid, prin aspirație.

Pentru obținerea modelelor galvanoplastice se utilizează de obicei folii de polistiren antișoc, de 0,8—1,5 mm grosime.

VI. Pregătirea modelelor pentru electroformare

Introducerea modelelor în baia de electroliză este precedată de anumite operații pregătitoare, operații ce sînt în funcție de materialul din care este confecționat modelul. Astfel, este necesară degresarea și pasivarea atunci cînd modelele sînt confecționate din metal și degresarea și conductibilizarea cînd modelele sînt confecționate din materiale neconductoare.

Degresarea este cea aplicată în general în galvanotehnică și poate fi utilizat orice tratament care dă rezultate bune.

Pasivarea constă în formarea pe suprafața modelelor metalice a unui strat de oxizi sau de altă natură, care să micșoreze aderența depunerii galvanoplastice și să permită după electroliză desprinderea ușoară a electroformei de model.

Cînd modelele sînt confecționate din materiale neconductoare, pe suprafața lor se depune prin reducere chimică, prin metalizare în vid, sau prin altă metodă adecvată, un film metalic suficient de uniform care să fie conductor și aderent, pentru a permite inițierea depunerii electrolitice în toate punctele suprafeței modelului.

VI.1. Pregătirea modelelor din oțel inoxidabil sau cromat

Asemenea modele și toate cele care se pot refolosi, se mai numesc și modele permanente. Ele se utilizează pentru producerea de serii mari de electroforme.

Înainte de introducere în baia de electroliză asemenea modele trebuie degresate și pasivate în mod corespunzător. O pregătire bună a acestor modele, pentru a evita orice risc, constă în următoarele operații:

— degresarea într-o soluție ce conține 45 g/l fosfat trisodic, la temperatura de 60—80°C;

— degresarea catodică timp de un minut, cu o densitate de curent de 5 A/dm^2 într-o cuvă separată, care conține aceeași soluție degresantă (45 g/l fosfat trisodic);

— spălarea cu apă curentă (preferabil întîi cu apă caldă, apoi cu apă rece);

— imersarea modelului într-un alt vas conținînd o soluție de acid sulfuric 10—15%, în care se ține 2—3 min, la temperatura camerei; aceasta este necesar pentru a realiza în acest mod o uniformizare a stratului de oxizi;

— spălarea din nou cu apă;

— pasivarea suprafeței modelului prin imersarea acestuia într-o soluție care conține 1,5—2,5% bicromat de sodiu, timp de 15—30 min, la circa 50°C. Dacă se folosește bicromat de potasiu cantitatea acestuia se va lua corespunzător diferenței de greutate moleculară a bicromatului de sodiu față de cel de potasiu. Soluției i se poate adăuga acid azotic care ajută la îndepărtarea urmelor de fier;

— spălarea bine sub jet de apă pentru îndepărtarea urmelor de bicromat;

— menținerea în apă la temperatura băii de electroliză, pînă temperatura modelului este egală cu a băii;

— introducerea în baia de electroliză.

Este indicat, îndeosebi, în cazul băilor cu $pH < 3{,}5$ ca modelul să fie conectat la borna negativă a sursei de curent continuu, înainte de introducerea în baia de electroliză.

Modelele confecționate din nichel sau din aliaje de nichel se degresează tot în soluție de fosfat trisodic (45 g/l), la 60—80°C, după care se degresează catodic 1 min, cu curent de 5 A/dm^2, într-o cuvă care conține soluție de fosfat trisodic de aceeași concentrație. După spălare cu apă, modelele se introduc în soluția de acid sulfuric de 10% pentru uniformizarea stratului de oxizi, apoi se spală și se supun pasivizării. În acest scop se folosește o soluție ce conține 3,5 g/l bicromat de sodiu. Pasivarea se face la 30—35°C timp de 15—45 s, după care se spală cu jet de apă la temperatura băii și apoi în baia de electroliză, în modul arătat mai înainte.

În cazul în care se cere respectarea unor cote foarte strînse a detaliilor de suprafață, cum este cazul ștanțelor pentru discurile de patefon, pentru asigurarea desprinderii galvanoplastiilor de model, se poate folosi o soluție care conține 3 g/l albumină, 3 g/l borax și 3 g/l citrat de sodiu. Procedeul este eficace dar există pericolul contaminării băii cu substanțe organice.

Dacă se cer galvanoplastii de cupru și nu sînt implicate exigențe deosebite în ceea ce privește reproducerea detaliilor de suprafață, asigurarea desprinderii electroformelor de pe model se poate face prin pulverizarea pe suprafața modelului a unei soluții care con-

ţine 15 g ceară de albine şi 15 g cauciuc sintetic la 1 l toluen. Filmul format pe suprafaţa modelului se lasă să se usuce, apoi se presară pe el grafit coloidal şi se pensulează pînă ce grafitul se întinde în strat uniform, căpătînd luciu metalic. Prin porii filmului de ceară şi cauciuc se realizează un contact electric între model şi stratul de grafit, suficient ca în 5—10 min după introducerea modelului în baia de cuprare acidă, depunerea să se întindă pe întreaga suprafaţă.

VI.2. Pregătirea modelelor din aliaje uşor fuzibile

Cele mai utilizate aliaje uşor fuzibile sînt pe bază de bismut şi staniu (cositor), cărora li se mai adaugă, sau nu, şi alte metale. De fapt compoziţia aliajului se alege în funcţie de scopul urmărit, de conturul pe care îl va prezenta modelul, de natura constituenţilor băii de electroliză etc.

Un model confecţionat din aliaj pe bază de bismut-staniu, înainte de introducerea în baia de electroliză, este supus următorului tratament:

— se degresează în solvenţi;

— se degresează catodic într-o baie care conţine circa 15 g/l hidroxid de sodiu şi tot atîta carbonat de sodiu; electroliza se face la 30—50°C, timp de 0,5 pînă la 1 min, cu o densitate de curent de 2—3 A/dm^2;

— se spală bine cu apă;

— se pasivează în soluţie de acid sulfuric 10%, la temperatura camerei, timp de 3—5 s.

Pasivarea este necesară deşi desprinderea modelului de pe electroformă se face prin topire, pentru a se asigura îndepărtarea oricărei urme de aliaj în cele mai bune condiţii şi a nu afecta caracteristicile depunerii.

După pasivare, se spală bine, se aduce la temperatura de electroliză, după care se introduce în baie.

Modelele confecţionate din plumb sau care conţin plumb în aliajul utilizat, trebuie să fie supuse unui tratament de îndepărtare a oxizilor prin cufundare, timp de 2—5 s, într-o baie de acid fluoboric 10%. În lipsa acestui tratament pot exista zone ale suprafeţei în care stratul de oxizi să fie atît de gros, încît să împiedice depunerea.

VI.3. Pregătirea modelelor din materiale neconductoare

Marea majoritate a modelelor galvanoplastice îndeosebi cele care se folosesc o singură dată sau de cîteva ori, sînt confecționate din materiale de natură neconductoare și cu proprietăți foarte variate, cum ar fi: rășinile poliesterice, rășinile epoxidice, polistirenul, polimetacrilatul, sticla, porțelanul, cerurile, lemnul, pielea etc. Dintre acestea, o parte se pretează pentru confecționarea curentă a modelelor (poliesterii, polimetacrilatul, polistirenul antișoc, rășinile epoxidice), altele sînt utilizate pentru reproducerea unei texturi de suprafață (pielea, lemnul) și, în fine, altele pentru anumite caracteristici care se impun în anumite cazuri speciale (poliamide).

Materialele poroase, cum sînt lemnul, pielea, porțelanul poros nesmălțuit etc., înaintea tratamentelor specifice conductibilizării sînt impregnate cu ceruri, în soluție sau în topitură. Astfel, cele care rezistă la temperatura de 100°C, cum sînt porțelanul poros și lemnul sînt supuse unui tratament de impregnare prin introducere în ceară topită și ținerea la 100°C pînă nu se mai desprind bule gazoase din porii materialului. Se scot apoi din topitura de ceară la o temperatură cu puțin superioară temperaturii de solidificare a cerii, se șterg și eventual se retușează.

Este important de ținut seama de faptul că lemnul în urma acestui tratament suferă o însemnată contracție dimensională ($\simeq 10\%$). Din acest motiv trebuie ca întîi să se execute impregnarea în ceară topită și numai apoi să se confecționeze modelele.

Pielea și alte materiale poroase care nu suportă temperaturi ridicate se impregnează prin imersie sau pulverizare cu soluție de ceruri în toluen sau benzină.

Conductibilizarea modelelor. Modelele confecționate din materiale neconductoare trebuie să fie acoperite cu un film metalic, operație ce poartă denumirea de *conductibilizare*. Se folosesc în principal următoarele procedee de conductibilizare:

— reducerea chimică a cuprului, argintului, nichelului, cobaltului;

— depunerea în vid a unui film metalic;

— întinderea pe suprafața modelelor a unor pulberi foarte fine din argint, cupru sau grafit;

— pulverizarea pe suprafața modelului a unei suspensii coloidale de argint.

Ca metodă de conductibilizare cel mai des folosită este *conductibilizarea prin reducere chimică*. Cu toate că nu dă rezultatele cele

mai bune, este comodă, îndeosebi prin faptul că tehnicile de conductibilizare chimică sînt la îndemîna operatorului galvanizator, obișnuit cu operațiile specifice preparării unei soluții.

Conductibilizarea chimică se poate realiza prin imersie sau pulverizare. Atunci cînd modelele sînt mici și frecvența operației de conductibilizare de asemenea mică, se recomandă conductibilizarea prin imersie. În acest scop se prepară cîte 1—2 l din soluțiile necesare, se conductibilizează modelele și se consideră soluțiile folosite ca uzate, urmînd a se recupera, dacă este cazul, metalele prețioase.

În cazul în care se realizează serii mari de galvanoplastii, pe modele confecționate din materiale neconductoare, se pot folosi timp îndelungat soluții stabilizate, operațiile de conductibilizare cerînd, însă, muncă de înaltă calificare și existînd riscul degradării unora dintre băi, cu implicațiile repreparării unor cantități mari de soluție.

În galvanoplastie, unde în general diversitatea de forme și mărime a modelelor este mare, dar frecvența operației de conductibilizare este relativ mică, conductibilizarea prin pulverizare este preferată de majoritatea operatorilor. Se pot prepara, în cazul conductibilizării prin pulverizare, cantități mari de soluții fără a exista pericolul alterării acestora. În plus, mărimea și forma modelelor nu pune probleme.

Conductibilizarea chimică propriu-zisă, fie prin imersie fie prin pulverizare, este ultima dintr-un șir de operații ce asigură depunerea în film continuu și suficient de aderent a metalului redus.

Aceste operații sînt: degresare; sensibilizare; activare.

În cazul polistirenului antișoc se poate practica după degresare, o asperizare a suprafeței modelelor pentru a contracara efectul tensiunilor interne ce se manifestă chiar de la început într-o baie întreținută în mod necorespunzător.

Degresarea se face cu solvenți organici corespunzător aleși și prin menținere timp de 3—5 min, în soluție care conține 10% hidroxid de sodiu, la 50—60°C. Operația de degresare este delicată și esențială și ea trebuie repetată pînă la hidrofilizarea suprafețelor.

După degresare, modelul se spală sub jet de apă și se introduce în baia de sensibilizare, care conține:

— clorură stanoasă	circa 10 g/l
— acid clorhidric ($d=1,19$)	circa 40 ml/l
— temperatura băii	circa 25°C
— timpul de tratament	3—4 min

Ca proces, sensibilizarea constă în adsorbţia pe suprafaţa modelului a unor ioni stanoşi care formează probabil legături Sn—O—C, ancorate în material.

După sensibilizare modelele se clătesc în apă distilată rece şi se trec într-o soluţie de activare, activarea constînd în formarea, pe ionii de staniu, a unor nuclee de argint, aur sau paladiu, care vor cataliza depunerea în film uniform a metalului ce se foloseşte pentru conductibilizare. Pentru conductibilizarea chimică cu cupru, se foloseşte drept catalizator argintul, depus dintr-o soluţie care conţine 10 g/l azotat de argint şi 50 ml/l hidroxid de amoniu.

În cazul conductibilizării cu nichel sau cobalt, activarea se face cu paladiu, într-o soluţie care conţine 0,4—1,0 g/l clorură de paladiu, 1,5—20 g/l acid boric şi circa 1 ml/l acid clorhidric.

VI.3.1. **Conductibilizarea chimică prin cuprare**

După tratamentele preliminare prezentate mai înainte, pe suprafaţa modelului se depune un strat subţire de cupru redus, folosind în acest scop una din următoarele soluţii:

Soluţia A

— Sulfat de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	7	g/l
— Tartrat dublu de potasiu şi sodiu	22,5	g/l
— Carbonat de sodiu	2	g/l
— Hidroxid de sodiu	4,5	g/l
— Formaldehidă (soluţie 40%)	26	ml/l
— Clorură de nichel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	2	g/l
— *p*H-ul băii (soluţiei)	12	
— Viteza de cuprare	0,4	μm/h

Prezenţa sării de nichel contribuie la fixarea acoperirii. Soluţia se utilizează pe scară largă pentru metalizarea materialelor plastice.

Soluţia B

— Sulfat de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	100	g/l
— Glicerină	100	g/l
— Carbonat de sodiu	10	g/l
— Hidroxid de sodiu	100	g/l
— Formaldehidă (soluţie 40%)	40	ml/l

Soluţia asigură cuprarea rapidă, viteza atingînd 6—10 μm/h.

Soluția C

— Sulfat de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 5 g/l
— Tartrat dublu de potasiu și sodiu 25 g/l
— Hidroxid de sodiu 7 g/l
— Formaldehidă (soluție 40%) 10 ml/l

Soluția este destinată formării stratului conductor pe dielectrici în general și este cea preferată de obicei pentru cuprarea modelelor galvanoplastice. Se pepară soluția fără reducător și se folosește din ea de cîte ori este nevoie, adăugîndu-se cantității utilizate, formaldehida corespunzătoare.

Soluțiile de tipul celor prezentate se utilizează pentru cuprarea prin imersie. Particularitatea lor principală constă în faptul că se pot utiliza numai proaspăt preparate, componenții de bază interreacționînd cu depunere de cupru metalic și devenind astfel inactive.

Există și posibilitatea introducerii în soluții a unor stabilizatori cum este de exemplu cianura de sodiu. Din cauza complicațiilor pe care le implică utilizarea de asemenea substanțe, în cele mai multe cazuri nu este recomandabilă.

Pentru evitarea neajunsurilor legate de instabilitatea soluțiilor pentru conductibilizarea prin cuprare, precum și pentru avantajele pe care le prezintă legate de forma și dimensiunea modelului, mult mai comod și mai eficace este să se aplice cuprarea prin pulverizare — cuprarea prin aerosoli. Particularitatea acestui mod de lucru constă în faptul că spre suprafața modelului, care trebuie conductibilizată, se îndreaptă simultan două, mai rar trei, soluții de compoziții diferite, pulverizate cu ajutorul unui pulverizator. Particulele lichide ale celor două soluții pulverizate se amestecă și cad împreună pe suprafața modelului. Din momentul amestecării particulelor, începe reacția chimică a cărei rezultat este reducerea cuprului la cupru metalic. Viteza de reducere trebuie să fie suficient de mare — de la fracțiuni de secundă la cîteva secunde.

Particulele diferitelor soluții pulverizate întîlnindu-se formează amestecul reactant propriu-zis, la o oarecare distanță de suprafața modelului pe care cad împreună și formează o peliculă lichidă. Trebuie ca reacția de reducere să înceapă în momentul cînd particulele ating suprafața, iar în intervalul de timp cît ele se mențin în pelicula lichidă — pînă la scurgerea lor de pe suprafață — reacția de reducere să fie epuizată. În asemenea cazuri eficacitatea este maximă.

Aceste aspecte sînt proprii nu numai în cazul pulverizării soluţiilor de cuprare, ci şi în alte cazuri (nichel, cobalt, argint, aur).

Toate acestea se urmăresc practic în funcţie de gradul de utilizare al sării metalului (în speţă sulfatul de cupru). Se poate atinge un grad de utilizare de pînă la 100% şi cu viteze mari de acoperire. Trebuie urmărită însă şi calitatea depunerii care nu în toate cazurile decurge în acelaşi sens cu viteza de acoperire şi trebuie stabilite condiţii optime de lucru pentru cazul dat.

În cele ce urmează sînt prezentate soluţii indicate pentru conductibilizare cu cupru prin pulverizare.

I. *Soluţia A*

— Formaldehidă (sol. 37%) . . . . 80 ml/l

Soluţia B

— $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ . . . . 80 g/l
— Tartrat dublu de potasiu şi sodiu . . . 80 g/l
— Hidroxid de sodiu. . . . . 80 g/l

II. *Soluţia A*

— Acetat de cupru $Cu(CH_3COO)_2$ . . . . 30 g/l

Soluţia B

— Hidrat de hidrazină . . . . 750 g/l
— Hidroxid de sodiu . . . . 15 g/l

Soluţiile I sînt mai accesibile şi permit obţinerea unor depuneri bune, îndeosebi la temperaturi de peste 60°C. În cazul II soluţia de hidrat de hidrazină măreşte costul, dar permite lucrul în condiţii comode, la temperatura mediului ambiant, calitatea stratului fiind excelentă. Rezistenţa electrică a stratului depus este foarte mică şi dacă se stăpîneşte modul de lucru, consumul specific de soluţie de hidrat de hidrazină poate fi redus la minim.

IV.3.2. Conductibilizarea chimică prin depunere de nichel

Ca şi în cazul cuprului, conductibilizarea se poate efectua prin imersie şi prin pulverizare. În cazul aplicării metodei prin imersie, soluţiile utilizate conţin pe lîngă sarea de nichel, hipofosfit ca agent reducător.

Compoziția unor asemenea soluții, în forma cea mai generală cuprinde:

— sare de nichel bivalent . . . . ~0,1—0,2 mol/l
— hipofosfit . . . . 0,1—0,3 mol/l

În afară de acestea se mai adaugă substanțe cu acțiune de tampon, ligand pentru ionii de nichel și eventual acceleratori și stabilizatori.

Dintre sărurile de nichel, cel mai adesea se utilizează clorura sau sulfatul; se pot utiliza însă și acetatul, carbonatul sau sulfamatul de nichel.

Hipofosfitul se introduce în soluție de obicei sub formă de hipofosfit de sodiu. El reduce ionii de nichel în condiții corespunzătoare într-un larg interval de *p*H, dar nu sub $pH=3$. Sub aspectul consumului specific, practic se consumă în jur de 3 mol de hipofosfit pentru 1 mol de nichel redus, din cauză că o parte din hipofosfit se descompune, reacția de descompunere fiind catalizată chiar de către nichelul metalic depus. Coeficientul de utilizare a hipofosfitului, exprimat prin raportul dintre cantitatea de hipofosfit și cantitatea de nichel depus, depinde în măsură apreciabilă de natura și concentrația substanțelor tampon și a liganzilor introduși în soluție.

Ligandul este necesar pentru că în prezența ionilor Ni^{2+} liberi, necomplexați, la $pH>4$ se formează compuși ai nichelului cu hipofosfitul sau cu produșii lui de descompunere care duc la înglobarea unei cantități relativ mari de fosfor în stratul metalic depus, micșorîndu-i mult conductibilitatea.

În cele ce urmează sînt prezentate două soluții pentru conductibilizare prin depunerea chimică a nichelului prin imersie, una pe bază de sulfat și cealaltă pe bază de clorură de nichel.

I.

— Sulfat de nichel ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$) . . . . . . 25 g/l
— Hipofosfit de sodiu ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) . . . . 25 g/l
— Pirofosfat de sodiu ($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) . . . 50 g/l
— Hidroxid de amoniu (NH_4OH 28%) . . . . 20—25 ml/l
— pH-ul soluției . . . . 9—11

Cu asemenea soluție se pot obține straturi de nichel cu un conținut de fosfor sub 3% și cu o viteză de depunere în jur de 2 μm/h.

II.

— Clorură de nichel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) . . . . 30 g/l
— Hipofosfit de sodiu ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) . . . . 10 g/l
— Citrat de sodiu ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$) . . . . 10 g/l
— *p*H-ul soluţiei . . . . 4—6
— Temperatura de lucru . . . . 80—90°C.

Viteza de depunere în această soluţie este mare datorită temperaturii ridicate la care se lucrează, temperatura fiind necesară pentru a uşura dizolvarea citratului de sodiu.

Pentru conductibilizarea prin depunerea chimică a nichelului din aerosoli se pot utiliza următoarele soluţii.

Soluţia A

— Sulfat de nichel . . . . 30 g/l

Soluţia B

— Sulfat de hidrazină . . . . 15 g/l
— Hidroxid de sodiu . . . pînă la *p*H = 8 . . . 10.

Cu aceste soluţii se recomandă să se lucreze la temperaturi de 70—90°C.

În comparaţie cu straturile de cupru sau argint depuse pentru conductibilizare, straturile de nichel au o conductibilitate mai mică; conductibilitatea lor este mai redusă şi decît a nichelului depus electrolitic.

VI.3.3. Conductibilizarea chimică prin depunere de cobalt

Această conductibilizare are multe asemănări cu cea anterioară, cu deosebirea că nu se lucrează niciodată la *p*H acid.

Menţionăm că depunerea chimică a cobaltului pe diferite materiale se poate aprecia şi sub aspectul proprietăţilor magnetice ale straturilor metalice obţinute.

Soluţii pentru acoperirea prin imersie

I. Soluţie pe bază de sulfat de cobalt:

— Sulfat de cobalt ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) . . . . 20 g/l
— Hipofosfit de sodiu ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) . . . . 20 g/l

— Citrat de sodiu ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)	50 g/l
— Clorură de amoniu (NH_4Cl)	40 g/l
— *p*H-ul soluției	circa 9
— Temperatura de lucru	80—90°C.

Viteza de depunere din această soluție ajunge pînă la 6 μm/h.

II. Soluție pe bază de clorură de cobalt.

— Clorură de cobalt ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)	30 g/l
— Hiposulfit de sodiu ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$)	20 g/l
— Citrat de sodiu ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)	35 g/l
— Clorură de amoniu (NH_4Cl)	50 g/l
— *p*H-ul soluției	9—10
— Temperatura de lucru	circa 90°C.

Viteza de depunere din soluția poate ajunge pînă la 16 μm/h.

Prin folosirea hidrazinei ca agent reducător și a tartratului de sodiu ca ligand se pot obține straturi metalice de nichel-cobalt, dintr-o soluție de următoarea compoziție:

— Clorură de nichel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	10— 15 g/l
— Clorura de cobalt ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)	10— 15 g/l
— Clorhidrat de hidrazină ($N_2H_4 \cdot 2HCl$)	90—110 g/l
— Tartrat de sodiu	100—120 g/l
— Tiouree (stabilizator)	2— 5 mg/l
— *p*H-ul	11— 12
— Temperatura de lucru	80— 90°C.

În aceste condiții, adică pornind de la cantități egale de sare de nichel și cobalt, stratul metalic obținut conține circa 65% cobalt, viteza de depunere ajungînd pînă la 3 μm/h.

VI.3.4. Conductibilizarea chimică prin depunere de argint

Datorită ușurinței depunerii, calității straturilor depuse, în ultimă instanță chiar prețului, depunerile chimice de argint metalic sînt larg utilizate. În plus, dintre operațiile care preced conductibilizarea chimică, activarea se face tot cu soluție de argintare, dar înainte de a i se introduce reducător.

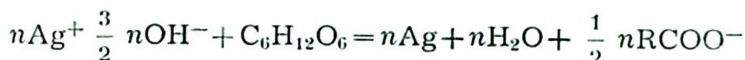
Soluțiile de argintare conțin de obicei, ca sare de argint, azotatul de argint în proporție de 1—50 g/l; se folosește de asemenea

un ligand în cantitate îndestulătoare, un reducător în cantitate de 1—100 mmol/l și adaosuri pentru reglarea pH-ului și stabilizatori.

Cel mai frecvent se utilizează drept ligand amoniacul, care complexează ionul de argint sub forma $[Ag(NH_3)_2]^+$. Se folosesc mai rar și amine organice.

Reducătorii utilizaţi sînt în general dintre cei mai slabi datorită uşurinţei cu care se reduc ionii de argint la argint metalic. Cel mai adesea se utilizează dextroza (glucoză dextrogiră). În cazul argintării prin aerosoli, dat fiind specificul modului de lucru, se utilizează reducători mai puternici, cum sînt formaldehida și hidrazina.

În cazul procedeului prin imersie, soluţiile conţinînd drept componenţi de bază, azotatul de argint și glucoza (zahărul invertit), sub aspectul concentraţiilor relative influenţează procesul de formare a stratului metalic. În general, viteza de depunere crește cu creşterea concentraţiei ionilor de argint și a ionilor hidroxil în soluţie, dat fiind că reacţia de reducere are forma exprimată prin ecuaţia:



$$nAg^+ \frac{3}{2} nOH^- + C_6H_{12}O_6 = nAg + nH_2O + \frac{1}{2} nRCOO^-$$

Creşterea valorii pH-ului, respectiv a concentraţiei ionilor hidroxil, contribuie de asemenea la stabilizarea soluţiei.

Creşterea concentraţiei de amoniac în soluţie face să scadă viteza iniţială de argintare, dar permite obţinerea unor straturi mai groase, contribuind și la stabilitatea soluţiei. În consecinţă, excesul de amoniac nu este în nici un caz periculos. În schimb, nu se recomandă a se depăși cantitatea de 1,3—1,5 g/l zahăr invertit pentru că scade apreciabil grosimea maximă a stratului metalic ce poate fi obţinut.

Cu temperatura, cum e și normal, crește viteza de depunere a argintului, dar dacă se urmărește obţinerea de straturi cît de cît mai groase, este preferabil a se lucra între 5 și 15°C.

O soluţie de argintare, care dă rezultate bune, cuprinde:

— Azotat de argint ($AgNO_3$) . . . . 4— 8 g/l
— Hidroxid de amoniu (NH_4OH sol. 25%) . . 10—20 ml/l
— Hidroxid de sodiu ($NaOH$) . . . . 3— 6 g/l
— Zahăr invertit (glucoză) . . . . 1,1—1,3 g/l

Lucrînd la 10°C cu o asemenea soluţie, în interval de 15—20 min se formează un strat de argint cu o grosime în jur de 0,1 μm.

Pentru a lucra cu viteze mari se pot folosi și soluții concentrate, dar care nu trebuie amestecate decît la întrebuințare. Astfel, se prepară, de exemplu, o soluție care să conțină:

— Azotat de argint ($AgNO_3$)	20—30 g/l
— Hidroxid de potasiu (KOH)	10—15 g/l
— Hidroxid de amoniu (NH_4OH sol. 25%) . .	60—80 ml/l
— Glucoză	12—15 g/l

În acest caz se prepară separat soluția care conține azotatul de argint, hidroxidul de amoniu și hidroxidul de potasiu. Cealaltă soluție va conține numai glucoza, iar amestecarea soluțiilor se va face la utilizare, de obicei chiar pe suprafața de argintat.

În prezent, conductibilizarea chimică prin argintare se orientează tot mai mult spre procedeul cu aerosoli. Se pulverizează simultan două soluții care se amestecă sub forma de picături și reacționează în pelicula lichidă ce se formează și curge pe suprafața modelului.

În cele ce urmează sînt date compoziții de soluții de argintare prin pulverizare.

I. *Soluția A.*

— Azotat de argint ($AgNO_3$)	circa 10 g/l
— Hidroxid de amoniu (NH_4OH, sol. 25%) . .	17—18 ml/l

Soluția B

— Hidrat de sulfat de hidroxilamină	20 g/l
— Hidroxid de sodiu	5 g/l

II. *Soluția A*

— Azotat de argint ($AgNO_3$)	2—3 g/l
— Hidroxid de potasiu (KOH)	2—3 g/l
— Hidroxid de amoniu (NH_4OH sol. 25%) . . .	8—10 ml/l

Soluția B

Glucoză pură	2—3 g/l

III. *Soluția A*

— Azotat de argint ($AgNO_3$)	6—8 g/l
— Hidroxid de amoniu (NH_4OH sol. 25%) . . .	pînă la dispariția precipitatului.

Soluția B

— Formaldehidă (sol. 40%) . . . . 70 ml/l

Soluțiile II se utilizează, de exemplu, cu succes la fabricarea discurilor de patefon.

VI.3.5. Conductibilizarea prin metalizare în vid

Prin acest procedeu se obțin cele mai bune filme metalice pe suprafața modelelor. Sînd filme flexibile și cu o foarte bună conductivitate electrică.

Pentru acoperirea prin metalizare în vid în scopul conductibilizării modelelor se poate utiliza în principiu orice metal care nu reacționează chimic cu constituienții băi electrolitice și care se pretează sistemului de evaporare.

Cele mai utilizate metale pentru conductibilizarea modelelor prin evaporare în vid sînt cuprul și argintul, care dau filme conductoare foarte bune și sînt stabile față de marea majoritate a băilor de electroliză. Prezintă, însă inconvenientul că nu „udă" filamentele din care sînt confecționate, în majoritate, sistemele de evaporare.

Aluminiul, metalul folosit curent ca material de acoperire în metalizarea de decorație, nu este corespunzător pentru conductibilizarea modelelor galvanoplastice, deoarece reacționează chimic cu componenții majorității băilor.

Ca metodă, conductibilizarea prin metalizare în vid, prezintă ca principal dezavantaj, costul destul de ridicat al unei instalații de evaporare în vid a metalelor, precum și faptul că mărimea modelelor este limitată de gabaritul și arhitectura incintei de metalizare.

O instalație de metalizare în vid este în principal o cameră etanșă — incinta de metalizare — legată de o pompă de vid cu palete, prin intermediul unei pompe de difuzie (fig. 36).

Pompa cu palete — așa numita pompă de vid preliminar — realizează în instalație un vid de peste 10^{-1} torr, suficient pentru amorsarea pompei de difuzie. Odată intrată în funcțiune pompa de difuzie, în 5—10 min, vidul din incinta de metalizare ajunge la 10^{-4} torr, suficient pentru o evaporare și o sublimare corespunzătoare a metalului.

În incinta de metalizare, într-o poziție care să permită așezarea modelelor la cel puțin 20 cm, se montează un filament de wolfram

în formă de coșuleț, care poate fi adus la incandescență prin curentul electric. În acest coșuleț se introduce 0,2—0,5 g din metalul cu care se face metalizarea modelului sau modelelor (de exemplu cupru). Modelul se așează în așa fel încît toate punctele suprafeței sau suprafețelor ce urmează a fi conductibilizate să fie în „bătaia" fasciculelor de atomi metalici ce vor fi emiși din evaporator. Se închide incinta și se pornește pompa de vid preliminar, care este racordată printr-o conductă secundară la incinta de metalizare. Cînd vidul a ajuns la 10^{-1} tor, se deschide vana de la capul pompei de difuzie și robinetul de evacuare și se închide conducta secundară.

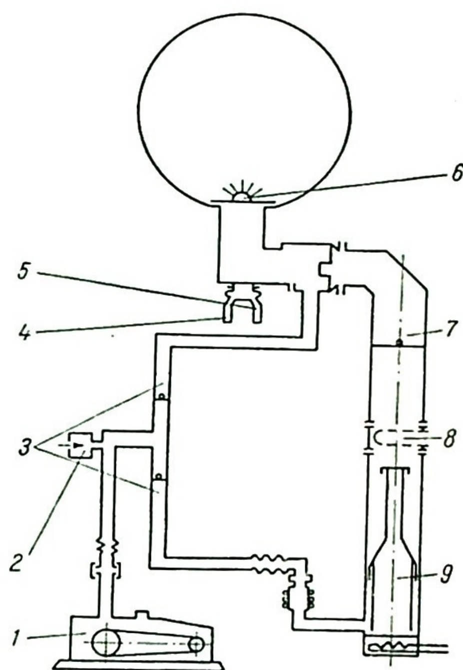


Fig. 36. Schema de principiu a unei instalații de metalizare în vid:
1 — pompă de vid preliminar; 2 — ventil; 3 — robinet cu clapetă; 4 — manometru cu termocuplu; 5 — manometru de ionizare; 6 — cuptor de evaporare; 7 — robinet cu clapetă; 8 — capcană răcită cu apă; 9 — pompă de difuzie.

Dacă pompa de difuzie a ajuns la temperatura de regim, sub vid, jetul de vapori de ulei îndreptat în spre partea de jos a pompei prin ajutajele prevăzute în acest scop, va antrena moleculele gazoase întîlnite în cale, făcînd ca vidul să crească în timp scurt la circa 10^{-4} torr. În această ultimă fază de realizare a vidului înaintat pompa de vid preliminar este racordată la gura de evacuare a pompei de difuzie de unde preia și evacuează moleculele gazoase „aduse" de vaporii de ulei ai pompei de difuzie. La prima vedere s-ar părea că pompa de vid preliminar în această situație, ar trebui să preia și să evacueze și vaporii de ulei. În realitate uleiul nu mai ajunge aici în fază de vapori. Uleiul din pompa de vid este astfel ales încît să aibă o tensiune de vapori foarte redusă, cum este de exemplu uleiul de siliconi cu minimum 12 atomi de siliciu în moleculă. Tensiunea de vapori a unui asemenea ulei este de peste 10^7 ori mai mică, la 20°C — adică în zona în care pompa de vid preliminar preia și evacuează molecu-

lele gazoase — decît la 200°C, cît au vaporii în zona activă, adică în zona în care antrenează moleoule gazoase din sistem. În acest mod, vaporii de ulei, după ce au antrenat din sistem molecule de aer rezidual, în spre partea de jos a pompei, ajungînd la peretele rece la acesteia, condensează practic total, în faza gazoasă ne-mai rămînînd decît moleculele de aer antrenate, pe care le preia pompa de vid preliminar.

Odată atins vidul necesar se pune sub tensiune firul de wolfram în așa fel încît să se realizeze, la nivelul filamentului, o temperatură în jur de 2 000°C. Bucățica de cupru (metal pentru evaporat) se topește și se adună pe fundul coșulețului de wolfram de unde se evaporă intens. Vaporii de cupru degajați se vor depune pe pereții reci ai instalației, inclusiv pe suprafețele modelelor galvanoplastice, sub formă de film metalic continuu.

Metalizarea propriu-zisă durează 40—60 s. Dacă modelele trebuie metalizate de jur împrejur, ele vor fi montate pe dispozitive care să permită rotirea lor, din exterior, în tot timpul metalizării.

VII. Utilaje și instalații

În general utilajele și instalațiile din secțiile de galvanizare pot fi folosite și în galvanoplastie. Pentru a se obține depuneri metalice de calitate, în galvanoplastie se cere cu mai mare rigurozitate să fie asigurate: puritatea băilor, sub aspectul lipsei de impurități de orice fel, termostatarea băii pe tot timpul electrolizei, agitarea electrolitului pentru reîmprospătarea continuă a peliculei catodice, montarea și demontarea cu ușurință a modelelor, anozilor și dispozitivelor în baie etc.

În cele ce urmează vor fi prezentate utilajele și instalațiile de strictă necesitate.

VII.1. Surse de curent continuu

Sursele de alimentare a cuvelor de electroliză cu curent continuu sînt dinamurile și redresorii.

Dinamurile prezintă avantajul furnizării de curent perfect continuu și, în general, de putere mare. Pentru o funcționare în condiții bune, este necesar ca acestea să fie amplasate în încăperi separate, fără atmosferă corosivă, sub supraveghere.

Pentru galvanoplastie, unde în multe cazuri piesele (modelele) nu au suprafață mare, iar la nevoie se poate lucra cu densități de curent mici, fără a afecta calitatea depunerii, sînt de preferat redresorii.

La procurarea redresorilor trebuie să se țină seama de faptul că în general sînt necesare tensiuni mici și curenți mari. Dacă se lucrează simultan cu mai multe cuve de electroliză, acestea se leagă în paralel. În consecință, curentul total se cumulează și trebuie ținut seama de acest lucru pentru a stabili caracteristicile sursei de curent. Mult mai comod, dar ceva mai costisitor, este varianta asigurării de redresori proprii pentru toate sau pentru cele mai mari dintre cuvele de electroliză. Tensiunile la bornele cuvelor rar depășesc 6—9 V. În ceea ce privește curentul, trebuie să se țină seama că, de exemplu, în cazul unei băi pe bază de sulfamat se poate lucra cu densități catodice de curent de pînă la 80—90 A/dm^2. În consecință, ținînd cont de suprafața totală a catozilor în lucru simultan (suprafața totală pe care se depune metal simul-

tan. în dm^2), produsul dintre această suprafață și densitatea catodică maximă de curent, va da consumul de vîrf exprimat ca intensitate de curent.

VII.2. Cuvele și echipamentul lor

Sînt necesare cuve pentru electroliză, decapare, degresare, electroliză cu catozi pierduți, conductibilizare, spălare.

Dimensionarea cuvelor se face în funcție de mărimea modelelor care vor fi introduse în ele, iar numărul cuvelor necesare pentru operația de depunere galvanoplastică se va aprecia ținînd cont, pe de o parte de producția necesară, pe de altă parte, de faptul că, spre deosebire de depunerile galvanostegice, depunerile galvanoplastice durează mult mai mult (în medie 2—3 zile).

Este bine să se prevadă o cuvă de dimensiuni mari (circa 250 l) pentru realizarea unor depuneri pe modele cu suprafață mare și 2—3 cuve cu capacitatea de 25—50 l pentru piese mici, montabile în baia de electroliză printr-un ax de rotație cuplat la un motoraș de mică putere, de tipul celor care nu se încălzesc cînd funcționează sub turația lor normală.

Ca material de construcție s-a renunțat la lemn, ciment, plumb etc. Dezvoltarea industriei de materiale plastice a făcut posibilă construcția cuvelor din tablă de oțel și căptușirea lor la interior cu materiale plastice rezistente la acțiunea chimică a băii și temperatura de lucru. Căptușirea cu materiale plastice se poate face prin diferite metode și poate fi executată în cele mai bune condiții de personal specializat, însă în unele cazuri poate fi efectuată chiar de personalul atelierului de galvanoplastie. În cele ce urmează se dau indicații în acest sens.

O metodă de căptușire cu material plastic constă în placarea interioară a cuvelor metalice cu plăci din PVC semidur cu grosimea de 2—5 mm. Îmbinarea etanșă se face cu șnur (baghetă) tot din PVC cu diametrul de 2 mm, care se sudează pe muchii prin insuflare de aer cald sau se lipește cu soluție obținută din PVC clorurat, în stare de pulbere dizolvată în ciclohexanonă. Eventualele spații rămase între căptușeală și pereții din tablă ai cuvei se umplu cu nisip sau cu ipsos, pentru ca presiunea exercitată asupra căptușelii la umplerea cuvei cu soluție de electrolit să nu implice apariția unor tensiuni în zonele de îmbinare a plăcilor de PVC.

Metoda este relativ greoaie și destul de nesigură în ce privește etanșeitatea; prezintă, însă, avantajul că poate fi aplicată în cadrul atelierelor de galvanoplastie.

O altă metodă care poate fi aplicată chiar de către personalul atelierelor de galvanizare, constă în căptușirea cu poliesteri armați cu fibră de sticlă. La pregătirea amestecului de rășină și adaosuri din care se va confecționa căptușeala, se procedează așa cum s-a descris la executarea modelelor galvanoplastice. Cu rășina pregătită se pensulează suprafața interioară a cuvei de tablă, în prealabil curățată și degresată, se așteaptă pînă începe gelificarea stratului de rășină și se aplică o pătură de fibre de sticlă, care se presează cu ajutorul unei role. Fibrele se imprimă astfel în stratul de rășină, care își continuă procesul de polimerizare prinzînd și această umplutură. Se aplică apoi un nou strat de rășină, se așteaptă începerea gelifierii, se presează o nouă pătură de fibre de sticlă, repetîndu-se astfel operațiile, pînă la obținerea grosimii dorite.

Cu excepția bazelor puternice, căptușeala din rășini poliesterice rezistă bine și foarte bine la majoritatea mediilor și condițiilor de lucru.

Cînd operatorii au deprins oarecare experiență în metoda descrisă, în aceeași formă metalică — matriță de formare prin contact — pot fi confecționate cuve din rășină, armate cu fibre din sticlă, cu pereții suficient de groși, care după întărire sînt scoase din matrița metalică și sînt folosite drept cuve de electroliză. Cu o singură matriță metalică se pot executa toate cuvele necesare.

Atelierele specializate execută cuve prin formare prin contact, prin vidare și căptușeli prin pulverizare cu plastisoli sau prin cauciucare.

În R.S.R., Uzina de prototipuri și reparații de utilaj chimic (U.P.R.U.C.) din Făgăraș și Fabrica Anticorozivul din București execută căptușeli anticorosive pentru uzul atelierelor galvanice.

În legătură cu cuvele de electroliză trebuie să se țină seama la amplasarea acestora, că înafară de folosirea rațională a spațiului, trebuie avut în vedere pericolul de contaminare reciprocă a băilor. O baie de nichel, de exemplu, amplasată lîngă una de crom conduce inevitabil la depuneri de proastă calitate, datorită contaminării băii de nichel cu crom (v. și efectul impurităților în băile de nichel.

Echipamentul cuvelor de electroliză constă în principal din conductorii de alimentare cu curent continuu, anozii și dispozitivele de agitare a electrolitului.

Alimentarea cu curent electric pentru electroliză se face de obicei prin bare de cupru cu secțiune dreptunghiulară, conectate direct la sursa de curent continuu și terminate cu papucii montați pe bordul cuvelor. În funcție de modelele care urmează a fi intro-

duse în baie, pe papuci se sprijină barele de susţinere a catozilor şi anozilor, sau numai cele anodice, modelul urmînd a fi legat la borna negativă printr-un conductor flexibil sau printr-un dispozitiv culisant. Este bine să se dispună de diverse posibilităţi de montare a catozilor, astfel încît montarea în baie a unor modele de formă variată să nu pună probleme.

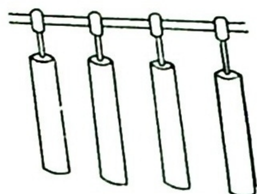


Fig. 37. Legarea anozilor de nichel.

În ce priveşte suspendarea anozilor, pentru un consum integral al materialului anodic, aceştia trebuie să fie complet cufundaţi în soluţia de electrolit. În acelaşi timp trebuie avut grijă ca baia să nu poată fi contaminată cu elemente străine. Pentru realizarea acestor deziderate, este bine ca suspendarea anozilor să se facă în modul prezentat în fig. 37.

Tija prin intermediul căreia se face suspendarea anodului trebuie să nu constituie anod solubil. În acest scop, va fi confecţionată din titan sau va fi izolată perfect faţă de soluţia de electrolit printr-un strat corespunzător din material plastic (de exemplu poliester), neatacabil de soluţia de electrolit în condiţiile tehnologice de lucru.

În băile folosite pentru confecţionarea ştanţelor pentru discurile de patefon, anozii se aşază pe fundul cuvei de electroliză, alimentarea electrică făcîndu-se prin intermediul unei piese confecţionată din titan şi trecută etanş prin peretele orizontal al cuvei.

VII.3. Sisteme şi utilaje pentru agitarea soluţiei de electrolit

S-a arătat în alte capitole rolul şi importanţa reîmproaspătării peliculei catodice. Aceasta se realizează practic printr-un sistem de agitare a soluţiei. În acest scop se poate aplica unul din următoarele procedee de agitare:

— prin insuflare de aer;
— prin agitare mecanică;
— prin mişcarea catodului;
— prin recircularea electrolitului.

Pentru agitarea soluţiei prin insuflare (barbotare) de aer, este necesar un compresor de joasă presiune (2—3 atm), amplasat de preferinţă în afara încăperii de electroliză. Este necesar, însă, ca aerul care intră în compresor să fie filtrat pentru a fi reţinute particulele solide (praful), iar la ieşirea din compresor să fie intercalat un separator de ulei eficace.

Barbotarea se face prin tuburi din policlorură de vinil de circa 30 mm diametru, în care, pe generatoare, s-au practicat din centimetru în centimetru găuri cu diametrul de 0,5 mm, dispuse pe fundul cuvelor la distanță de circa 10 cm unul de altul. Aceste tuburi sînt racordate la conducta care vine de la compresor.

Agitarea prin barbotare de aer este eficace și se realizează tehnic destul de ușor. Prezintă inconvenientul că aerul antrenează vapori și chiar stropi (soli) de lichid, viciind atmosfera și contribuind și la evaporarea soluției de electrolit.

Pentru modelele mari, cu aspect de bazorelief, este indicată agitarea mecanică a electrolitului. Aceasta se poate realiza cu un agitator tip elice antrenat de un motor electric. Elicea agitatorului se rotește la mică distanță de suprafața modelului, împingînd electrolitul spre model.

Pentru ca toată suprafața modelului să fie sub efectul agitării este bine ca diametrul elicei agitatorului să fie suficient de mare (circa 100 mm) și turația să fie de 400—600 rot/min.

Protejarea dispozitivelor de agitare împotriva coroziunii (acțiunii chimice a băii) se face prin acoperirea acelor părți ale dispozitivului care intră în electrolit cu PVC plastifiat sau prin manșonarea axelor din oțel inoxidabil cu tub de PVC, confecționarea paletelor elicoidale din placă de PVC și în sfîrșit prin introducerea capului șurubului de fixare a elicei pe ax, într-o bucșă de material plastic.

O atenție mare trebuie acordată și evitării denaturării cîmpului electric anod-catod (efect de ecranare), pentru a nu rezulta zone fără depunerea de metal.

Dacă modelele sînt relativ mici și mai ales dacă trebuie realizată depunere de metal de jur împrejur, reîmprospătarea peliculei catodice se asigură prin rotirea catodului. Cînd modelul reprezintă o cilindricitate pronunțată, rotirea se execută comod, cu 100—300 rot/min. Anozii, în cazul rotirii catodului, nu trebuie să fie dispuși în poziții speciale; anodul, paralel cu generatoarea modelului, trebuie să aibă suprafața cel puțin egală cu a acestuia.

Dacă se lucrează cu turații mici, desprinderea bulelor de hidrogen ce eventual se descarcă pe catod (mai ales în cazul nichelului) trebuie ajutată prin introducerea de agent tensioactiv în baie.

Modele care se pretează a fi rotite în electrolit, pot fi fixate direct la dispozitivul pentru agitarea mecanică a electrolitului. Se demontează axul elicei și în locul lui se fixează tija suport a modelului. În acest caz, fixarea tijelor suport ale modelelor trebuie să se facă cu deosebită atenție întrucît intervin forțe importante care pot provoca desprinderea modelului din suport. Modelele mici și de

formă relativ cilindrică se pot fixa tot cu ajutorul tijelor suport, la motorașe mici, de tip ventilator de masă.

Alimentarea catodică a modelelor care se rotesc în timpul electrolizei se realizează printr-un inel colector în cazul în care curentul de electroliză depășește 10 A, sau prin simple lagăre, atunci cînd curentul este mai mic.

Într-o serie de cazuri, cînd nu se urmărește să se asigure o viteză mare de depunere, reîmprospătarea peliculei catodice se realizează prin transmiterea unei mișcări de du-te-vino barei catodice suspensoare, care imprimă aceeași mișcare și modelelor pe care le susține. Mișcarea se realizează prin intermediul unui excentric cuplat cu un reductor de turație la un motor electric.

O altă variantă de mișcare a catodului constă în vibrarea lui cu ajutorul unui dispozitiv vibrator alimentat direct de la rețea și la care se fixează tijele-suport ale modelelor. Un astfel de sistem permite dublarea vitezei de depunere în cazul cuprării din băi acide sau în cazul depunerii nichelului, față de densitatea de curent maximă admisă în lipsa agitării.

În cazul depunerilor galvanoplastice, condițiile tehnologice impun o purificare continuă a soluției de electrolit. Din acest motiv este inevitabilă o vehiculare a electrolitului pentru trecerea lui prin filtru. Aceasta face posibil ca electrolitul să fie reintrodus în baie în imediata vecinătate a catodului, implicînd o reîmprospătare a peliculei catodice.

Agitarea prin recircularea soluției se poate efectua simplu, prin folosirea unei pompe potrivite. Față de alte sisteme de agitare, prezintă avantajul unei bune omogenizări a lichidului, și a unei vicieri neglijabile a atmosferei cu substanțe nocive.

Totuși, aplicarea acestui procedeu de agitare devine rațional numai dacă este asociat cu filtrarea. Vehicularea lichidului prin filtru și retur se face cu o pompă centrifugă antiacidă, preferabil a fi confecționată din material plastic. Debitul pompei trebuie să asigure circularea de cel puțin cinci ori pe oră a lichidului din cuvă.

Așa cum s-a mai arătat, în majoritatea cazurilor pompele sînt asociate dispozitivelor de filtrare. Filtrarea, ca operație de importanță deosebită în cazul depunerilor galvanoplastice, urmărește îndepărtarea suspensiilor solide din soluția de electrolit. O primă măsură pentru micșorarea cantității acestor suspensii constă în îmbrăcarea anozilor în saci din țesătură rezistentă la acțiunea băii (în general țesături din fire sintetice). Sacii vor reține în cea mai mare măsură nămolul anodic, împiedicînd atît împrăștierea lui în

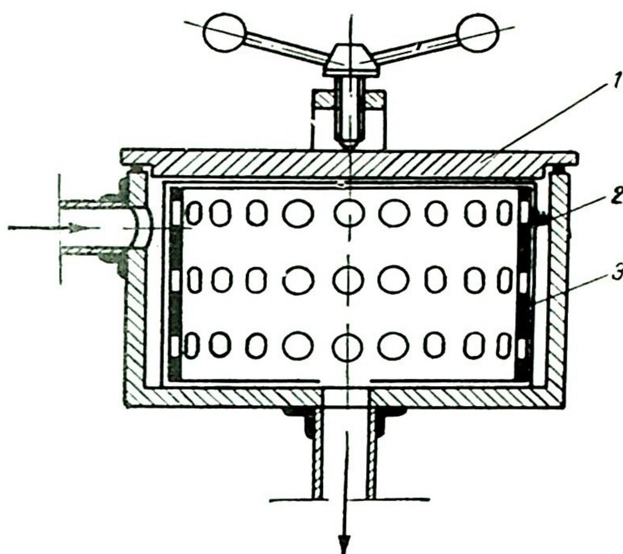


Fig. 38. Cartuş de filtrare cu sac filtrant:
1 — capac; 2 — sac din pînză antiacidă; 3 — cilindru perforat.

electrolit şi deci perturbarea formării depozitului catodic, cît şi colmatarea filtrului.

Filtrele pot fi de diferite tipuri. Un filtru simplu, uşor de confecţionat şi care dă rezultate satisfăcătoare este prezentat în fig. 38. Cadrul de suspensie al filtrului propriu-zis este confecţionat din oţel inoxidabil sau, mai bine, din oţel căptuşit cu material plastic rezistent la acţiunea băii. Sacul filtrant se confecţionează din pînză antiacidă, mai precis dintr-o ţesătură care să reziste atît la acţiunea soluţiei de filtrat, cît şi la presiunea de pompare. Chiar dacă ţesătura ca atare nu are proprietăţi filtrante corespunzătoare, ea poate fi pregătită în acest scop în modul următor:

Se face o suspensie din circa 0,1 kg fulgi de azbest în 10 l apă distilată. Suspensia se recirculă prin sacul filtrant pînă rezultă apa limpede, ceea ce înseamnă că fulgii de azbest s-au fixat în strat uniform pe suprafaţa de filtrare. Se recomandă ca, în prealabil, fulgii de azbest să fie ţinuţi 2—3 ore în acid clorhidric diluat şi apoi spălaţi cu apă distilată, pentru eliminarea anumitor minerale care ar putea să se dizolve în soluţia de electrolit.

Peste stratul de fulgi de azbest, depus în modul arătat, este indicat să se depună și un strat de cărbune activ, circulînd în același mod prin filtru, o suspensie apoasă care conține 70—100 g cărbune activ. Cărbunele se fixează pe stratul de fulgi de azbest, mărind capacitatea adsorbantă a filtrului. Astfel, un filtru pregătit în acest mod, pe lîngă filtrarea propriu-zisă, realizează și o purificare a electrolitului prin reținerea prin adsorbție a unor impurități metalice (metale grele) precum și a substanțelor organice.

Cu timpul, stratul filtrant se colmatează datorită suspensiilor din electrolit pe care le reține. Pentru regenerarea lui se circulă apă prin filtru, în sens invers filtrării, pînă se spală bine, încît rămîne numai țesătura (sacul), după care se refac straturile de fulgi de azbest și de cărbune activ, în modul arătat.

Firmele de specialitate livrează filtre de diferite tipuri. În multe cazuri, ca material filtrant se folosește în aceste filtre, hîrtia de filtru. Modul de funcționare, întreținere etc., a unor asemenea filtre sînt date în prospectul care însoțește utilajul.

VII.4. Sisteme de încălzire a băilor

Despre influența temperaturii asupra calității depozitelor metalice s-a vorbit. Din prezentarea băilor de electroliză rezultă că într-adevăr, cu excepția băilor pentru depunerea cuprului din soluții acide, toate băile trebuie să fie încălzite.

Încălzirea se poate face prin intermediul unui agent purtător de căldură, care în cazul băilor galvanice poate fi aburul sau apa caldă sau direct, cu rezistențe electrice. Dacă atelierul are la dispoziție în permanență aburi sau apă caldă, este economică folosirea lor pentru încălzirea băilor. În acest caz, agentul de încălzire va fi circulat prin niște serpentine din plumb dispuse în cuvele în care se face încălzirea.

Acest sistem de încălzire implică și unele inconveniente. Metalul din care este confecționată serpentina poate constitui o sursă de impurificare a băii de electroliză. În afară de aceasta, termostarea este mai dificilă. La depunerile galvanoplastice sistemul de încălzire trebuie să asigure o menținere a temperaturii băii la o valoare optimă, constantă, cu variații de $\pm 1°$. Variații mai mari ale temperaturii în timpul formării depozitului metalic pot afecta mult calitatea depunerii. Dacă încălzirea se realizează prin intermediul unui purtător de căldură, menținerea temperaturii în limite

atît de strînse nu este posibilă. Pentru acest motiv, cît și ținînd cont de faptul că băile de electroliză nu conțin cantități de soluții exagerat de mari care să necesite un consum mare de energie pentru încălzire, este mai recomandabilă încălzirea cu ajutorul rezistențelor electrice. În general, sînt satisfăcătoare rezistențe electrice de putere între 500 și 3 000 W.

Rezistența calculată în funcție de necesarul de calorii, se poate confecționa în cadrul unității de producție. Înfășurată pe un suport ceramic, se introduce împreună cu acesta într-o țeavă metalică închisă la unul din capete și emailată la exterior cu un email rezistent la acțiunea băii. Amplasarea rezistenței în cuva de electroliză trebuie să se facă în așa fel încît să nu ecraneze catodul.

Termostarea se realizează cu un traductor de temperatură, care poate fi manometric, cu termocuplu, cu termorezistență etc.

În cazul traductorului manometric, un rezervor cu alcool introdus în electrolit, este în legătură, prin intermediul unui capilar, cu un tub burdon. Variațiile de volum datorate variațiilor de temperatură ale alcoolului din rezervor, respectiv a băii de electroliză, modifică raza de curbură a tubului burdon și implicit poziția acului indicator al acestuia. La atingerea acului de reperul care indică temperatura necesară, se închide un circuit electric care debitează un curent suficient pentru cuplarea unui releu intermediar care, la rîndul lui, decuplează releul introdus în circuitul rezistenței de încălzire a băii.

Dacă elementul sensibil la temperatură este un termocuplu, forța electromotoare a acestuia este măsurată cu un milivoltmetru cu contacte secundare, cu scala în grade Celsius și care cuplează sau decuplează releul care alimentează rezistența de încălzire în funcție de tensiunea termoelectromotoare, implicit în funcție de temperatura electrolitului.

VII.5. Electroliza pe catozi „pierduți"

Cu toate că se aplică mai ales în cazul băilor pentru depunerea nichelului, fiind vorba de un utilaj se va trata în acest capitol.

Prin filtrare în modul arătat, se îndepărtează din soluția de electrolit îndeosebi suspensiile solide. Impuritățile conținute sub formă de ioni metalici rămîn în continuare în soluție. În cazul depunerilor galvanoplastice sînt implicate cantități relativ mari de material depus, pe durate de electroliză destul de lungi. În această situație posibilitățile de impurificare a băii cresc. Asociind la aceasta limitele de impurități metalice mult mai reduse decît

în cazul băilor curente de galvanizare, rezultă clar necesitatea eliminării continue a unor asemenea impurităţi. Pentru a ilustra mai sugestiv necesitatea purificării, să considerăm că pentru prepararea băii s-au folosit substanţe pure şi în plus s-au luat toate măsurile ca baia să nu fie contaminată. Se lucrează în condiţii care să asigure obţinerea unor depuneri de calitate. Se constată practic că prima piesă electroformată este bună. A doua, însă, este mai puţin bună, iar a treia, a patra sau a cincea (în funcţie de cantitatea de metal depus), este rebutată. La prima vedere pare că nu există nici o explicaţie a scăderii calităţii depunerii, dar dacă se observă că anodul de înaltă puritate (99,9%) conţine 0,1% impurităţi constînd în general din metale impurificatoare, acestea vor trece în soluţie prin dizolvare anodică, calitatea regresivă a depunerilor nu mai pare întîmplătoare, nici nu surprinde. După o electroliză în care s-a depus 1 kg metal pe catod, în baie s-a introdus circa 1 g de impurităţi metalice, ceea ce în cazul depunerilor galvanoplastice este mult (v. băile de electroliză, p. 59). Pe de altă parte, depunerile fiind în straturi groase, problema depunerilor de ordinul kilogramelor este ceva curent.

Apare de aici necesitatea eliminării pe cît posibil a ionilor metalici care deranjează. Operaţia se efectuează prin aşa-zisa electroliză pe catozi pierduţi. Procedeul constă efectiv din supunerea soluţiei la electroliză într-o cuvă separată, în aşa numitul *decuprator*, dispus în circuitul de circulare a soluţiei pentru purificare. Cuva, de formă obişnuită, are montate ştuţurile de intrare şi ieşire a soluţiei în aşa fel, încît să asigure un drum cît mai lung electrolitului în cuvă. Se folosesc anozi de nichel şi catozi din tablă de fier nichelată, plisată, dispuşi în cuvă alternativ, la distanţe de 10 cm.

Detalii despre condiţiile de lucru şi impurităţile care se înlătură din soluţie sînt prezentate la băile de depunere a nichelului.

Eficacitatea decupratorului poate fi constatată simplu vizual. Depunerile pe catozii plisaţi sînt închise la culoare, casante, cu tensiuni interne mari. Dacă este linişte în atelier şi decupratorul este în funcţiune, din cînd în cînd pot fi auzite zgomote care însoţesc fisurarea depozitului ce se formează pe catozii plisaţi.

VIII. Tratarea apelor reziduale

Necesitatea tratării apelor reziduale în orice ramură a industriei este o problemă care nu mai are nevoie de argumente, înscriindu-se în cadrul măsurilor generale ce se iau în vederea protejării mediului ambiant împotriva poluării.

Desigur, acest tratament duce la creşterea preţului de cost al produsului finit. Dar, întrucît nu poate fi evitat, problemele care se pot pune sînt numai de a găsi soluţii tehnice cît mai economice şi uşor de aplicat.

Printre măsurile de reducere a costului tratării apelor reziduale din secţiile de galvanizare în general, se înscriu:

1. O corectă proiectare şi construcţie a sistemului de circulaţie a acestor ape, care să asigure o separare a soluţiilor conţinînd cianuri, de cele conţinînd crom, primele fiind alcaline, ultimele acide. Este indicat ca soluţiile conţinînd ioni CN^- să fie colectate împeună cu apele alcaline (leşii de la degresare etc.), iar cele care conţin ioni Cr^{6+}, împreună cu apele acide (ape de la decapări, scurgeri de la băi acide etc.).

2. O măsură deosebit de eficace, care se extinde tot mai mult, constă în renunţarea pe cît posibil la băi în a căror compoziţie intră componenţi foarte toxici. În primul rînd se urmăreşte în acest sens evitarea la maximum a băilor pe bază de cianuri.

În cazul depunerilor galvanoplastice problema se simplifică şi mai mult sub aspectul costului tratamentului apelor reziduale, datorită specificului său. Urmărind fluxul tehnologic, comparativ cu cel al unei secţii de galvanizare obişnuită rezultă:

— degresarea şi decaparea, care într-o secţie de galvanizare obişnuită deţin o pondere mare, în galvanoplastie aproape că nu sînt necesare (doar în cazuri speciale), încît practic nu se pune nici problema apelor reziduale la aceste operaţii;

— piesele supuse la electroliză (pentru acoperire) în secţiile de galvanizare sînt ţinute în cuve un timp relativ scurt; aceasta înseamnă o mare frecvenţă a introducerii şi scoaterii pieselor în şi din baia de electroliză, cu pierderile inerente de electrolit prin antrenare, stropire etc. În cazul depunerilor galvanoplastice elec-

troliza durează zile întregi. Schimbarea modelelor pe care se efectuează depunerea se face la 3—4 zile. Implicit pierderile de electrolit prin antrenare vor fi foarte mici;

— condițiile de electroliză implică în cazul depunerilor decorativ-protectoare, băi în a căror compoziție intră mulți agenți de adaos. Prezența lor, cumulat cu tehnologia, duce la situații cînd o baie se consideră epuizată — deci trebuie înlocuită. Se pun probleme de recuperări și de epurări a unei asemenea băi.

Depunerile galvanoplastice de calitate, după cum s-a văzut, se obțin în absență de adaosuri și de impurități. Se lucrează cu filtrare continuă pentru separarea suspensiilor solide și cu electroliză continuă cu catozi pierduți pentru îndepărtarea ionilor metalici străini. În aceste condiții, baia practic „nu are moarte". Nu se ajunge la băi epuizate. Periodic se efectuează doar corectarea băilor.

Ținînd cont de aceste aspecte specifice, precum și de faptul că în cele prezentate s-a urmărit evitarea aproape integrală a băilor pe bază de cianuri, aspectele tratării apelor reziduale se simplifică mult, mai ales sub aspectul consumurilor de substanțe pentru aceste tratamente, deci a prețului de cost. Întrucît există totuși noxe în pondere mică care trebuie să fie distruse, în cele ce urmează vor fi prezentate metodele de tratare și consumurile specifice.

VIII.1. **Tratarea apelor reziduale cianurice**

Încă nu s-a găsit o baie care să permită înlocuirea băilor cianurice pentru depunerea electrolitică a argintului, încît un atelier de galvanoplastie poate avea și asemenea băi. La scoaterea modelelor din baia de electroliză, chiar dacă vor fi ținute deasupra cuvei pentru scurgerea electrolitului antrenat, modelul cu depunerea va fi trecut în mod obligator într-o cuvă de spălare, pentru îndepărtarea integrală a urmelor de electrolit. Vor rezulta, în cuva de spălare, ape conținînd cianuri (toxice). Aceste ape trebuie trimise pe conducte proprii la un rezervor ermetic închis, în care există un exces de alcalii astfel încît *p*H-ul să fie în jur de 12.

Orice ape care conțin alcalii (de la degresări etc.) pot fi conduse prin același sistem de conducte, în același rezervor. Periodic, cînd s-a acumulat o anumită cantitate de ape reziduale conținînd cianuri, se procedează la tratarea lor pentru distrugerea ionului CN^-.

Ca agenți de tratare se pot folosi: clorul gazos, hipocloritul de sodiu sau de calciu, ozonul.

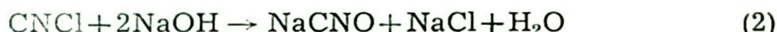
Din punct de vedere tehnologic tratamentul se poate efectua discontinuu, pe loturi, sau continuu.

Atît în proces continuu, cît și pe loturi, procesul chimic de oxidare și cantitățile necesare sînt date pentru fiecare tip de reacție:

Oxidarea cu clor gazos



$$NaCN + Cl_2 \rightarrow CNCl + NaCl \qquad (1)$$



$$CNCl + 2NaOH \rightarrow NaCNO + NaCl + H_2O \qquad (2)$$



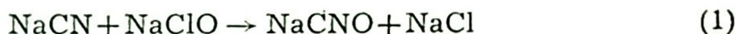
$$2NaCNO + 4NaOH + 3Cl_2 \rightarrow 6NaCl + 2CO_2 + 2H_2O. \qquad (3)$$

Reacția (1) este o oxidare parțială și decurge cu viteză mare (practic instantanee) la orice *p*H. Viteza reacției (2), de hidroliză a clorcianului, depinde mult de *p*H, și anume, la $pH \geqslant 11$ hidroliza este completă în cîteva minute. La $pH = 10,5$ viteza scade apreciabil, iar la $pH < 10,5$ nu trebuie să se lucreze, întrucît clorcianul (clorura de cianogen) este deosebit de toxic. A treia recție este reacție de oxidare totală. Viteza acestei reacții este mai mare la $pH = 7,5—8$ (10—15 min), însă prevederea impune menținerea *p*H-ului la valori ridicate chiar cu riscul ca reacția să aibă loc în 30—60 min.

În timpul tratării cu clor și cu NaOH este necesară agitarea. Consumul de materiale:

8 kg Cl_2 și 7,3 kg NaOH pentru 1 kg CN^- sau 3,5 kg Cl_2 și 3,2 kg NaOH pentru 1 kg NaCN, respectiv, 3,2 kg și 3,0 kg NaOH pentru 1 kg KCN.

Oxidarea cu hipoclorit



$$NaCN + NaClO \rightarrow NaCNO + NaCl \qquad (1)$$



$$2NaCNO + 3NaClO + H_2O \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 3NaCl + 2NaOH. \qquad (2)$$

Intrucît în acest procedeu nu se formează clorcian, iar cianatul de sodiu este de circa 1 000 ori mai puțin toxic decît cianul, se lucrează la $pH = 8,5—10$. Pentru perfectarea reacției (2) este necesar un exces de hipoclorit, de circa 10%.

În locul hipocloritului de sodiu se poate folosi hipoclorit de calciu.

Întrucît soluțiile de hipocloriți se apreciază după conținutul de clor liber, care poate varia în timp, este indicat să se determine cantitățile necesare de fiecare dată, în modul următor: într-un pahar conic se introduc 100 ml soluție reziduală. Dintr-o

biuretă se titrează cu soluție de hipoclorit (de sodiu sau de calciu) pînă cînd, luînd cu bagheta o picătură și punînd-o pe o hîrtie de filtru îmbibată cu iodură de potasiu și amidon, dă o colorație albastră neagră (nu neagră).

Necesarul de hipoclorit este dat de numărul de mililitri cu care s-a titrat, exprimat în litri, pentru 100 l soluție reziduală.

Eficacitatea tratamentului apelor reziduale se verifică prin controlul analitic. Cînd nu mai conțin ioni CN^- se aduce pH-ul la 7—7,5 prin adăugare de ape acide sau chiar un acid, după care se pot deversa în rîu.

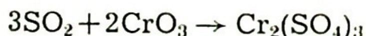
VIII.2. Tratarea apelor reziduale cu acid cromic

Ca și în cazul băilor cianurice, se pune problema apelor rezultate la spălarea modelelor după scoaterea lor din baia de electroliză. Asemenea ape au caracter acid și conțin ioni de Cr^{6+}. Tratarea lor constă în reducerea cromului hexavalent la crom trivalent și precipitarea acestuia sub formă insolubilă pentru a putea fi separat de ape.

Dat fiind caracterul acid al acestor ape, trebuie să se țină seama că nu este permisă ca acestea să ajungă peste ape cianurice, întrucît s-ar pune în libertate acid cianhidric — volatil (fierbe la 27°C). Se impune, prin urmare, să existe circuit separat pentru aceste ape, circuit care poate fi comun cu al apelor reziduale de la toate băile de electroliză acide. Colectarea lor trebuie făcută de asemenea într-un rezervor pentru ape acide, în care, periodic se va aplica tratamentul de epurare.

Reducerea cromului hexavalent se poate face cu: bioxid de sulf, metabisulfit, sulfit, sulfit acid, sau sulfat feros.

Reducere cu bioxid de sulf

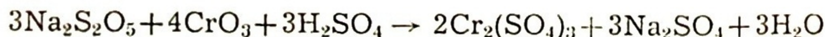


$$3SO_2 + 2CrO_3 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3$$

Consumul de bioxid de sulf este de circa 1 kg SO_2 pentru 1 kg CrO_3, sau 2 kg SO_2 pentru 1 kg Cr^{6+}.

Reacția decurge cu viteză mare la $p\text{H} = 2—3$ și, în cursul procesului, nu se formează nămol, ceea ce constitue un avantaj.

Reducere cu metabisulfit



$$3Na_2S_2O_5 + 4CrO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$$

Consumul de materiale este de circa 1,5 kg $Na_2S_2O_5$ și 0,75 kg H_2SO_4 pentru 1 kg CrO_3, sau cantități duble, dacă referirea se face la Cr^{6+}.

Reacția decurge bine la $pH \simeq 2,5$.

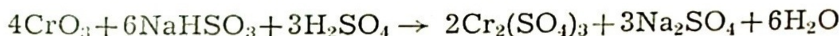
Observație. Cantitatea de acid sulfuric poate fi mult mai mică sau chiar să nu fie nevoie să se adauge, dacă soluțiile (apele) reziduale conțin cantitățile necesare de acizi.

În cazul tratării cu metabisulfit, sulfit, sulfit acid sau sulfat feros, este necesară agitarea, pentru amestecarea intimă a reactanților.

Reducerea cu sulfit și cu sulfit acid de sodiu



$$2CrO_3 + 3Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$$

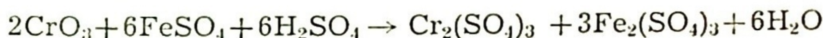


$$4CrO_3 + 6NaHSO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 6H_2O$$

Consumul de material este de circa 1,9 kg Na_2SO_3 și 1,5 kg H_2SO_4 pentru 1 kg CrO_3, sau respectiv, 1,6 kg $NaHSO_3$ și 0,75 kg H_2SO_4 pentru 1 kg CrO_3.

Este necesară agitarea, iar pH-ul soluției trebuie să fie 2—3.

Reducerea cu sulfat feros (calaican)



$$2CrO_3 + 6FeSO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

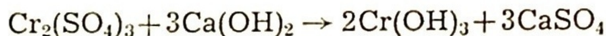
Consumul de sulfat feros, exprimat sub formă de calaican, este de circa 8,5 kg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ pentru 1 kg CrO_3 și respectiv 3 kg H_2SO_4. Reacția decurge bine la $pH = 2—3$. Se formează cantități însemnate de nămol.

Dat fiind necesarul de agent reducător relativ mic în cazul lucrărilor de galvanoplastie, se poate utiliza oricare din metodele prezentate. Totuși, folosirea sulfatului feros, din cauza nămolului ce se formează, nu ar fi justificată decît în cazul cînd atelierul de galvanoplastie este în vecinătatea unui atelier de galvanostegie, de la care se pot lua ape reziduale de decapare, ape acide, care conțin sulfat feros.

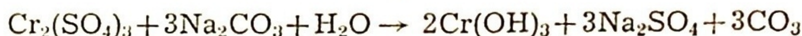
Precipitarea cromului se poate face cu hidroxid de sodiu, hidroxid de calciu sau carbonat de sodiu:



$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 3Na_2SO_4$$



$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 3CaSO_4$$



$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 3Na_2SO_4 + 3CO_3$$

Reacțiile de precipitare a $Cr(OH)_3$ decurg cantitativ la $pH=$ $=7,5—9$. Trebuie ținut seama de faptul că la $pH>9$, hidroxidul cromic începe să se dizolve din nou, ceea ce nu trebuie să se întîmple. Din acest motiv, trebuie să se urmărească alcalinitatea, în mod special în cazul precipitării cu hidroxid de sodiu.

În cazul folosirii laptelui de var sau a sodei calcinate, acest risc scade mult. Dacă asociem și costul mai redus al acestor materiale rezultă că e mai avantajos a se lucra cu $Ca(OH)_3$ sau Na_2CO_3. Dacă, însă, se dorește recuperarea cromului, nu este indicat să se lucreze cu $Ca(OH)_2$, întrucît se depun împreună $Cr(OH)_3$ și $CaSO_4$, ambele precipitînd în același proces chimic.

Consumurile specifice de materiale, exclusiv alcaliile necesare aducerii soluțiilor de la $pH=2—3$ la $pH=7,5—8$, sînt de 1,2 kg NaOH, respectiv 1,1 kg $Ca(OH)_2$ sau 1,6 kg Na_2CO_3, pentru 1 kg CrO_3.

După precipitarea $Cr(OH)_3$, apele cu $pH\simeq7,5—8$, separate prin decantare, pot fi deversate în rîuri. Decantarea se face în timp, în decantoare construite anume în acest scop.

*

* *

În afara apelor reziduale cianurice și cromice, pot exista diferite ape acide sau alcaline, care, dacă nu conțin componenți toxici, se neutralizează reciproc sau se folosesc neutralizanți ieftini: oxid de calciu, lapte de var, carbonat de sodiu sau de calciu etc., sau respectiv acizii cei mai ieftini și mai accesibili.

Se pune problema, însă, ca asemenea ape să nu conțină ioni ai anumitor metale în cantități nepermise. Îndeosebi metalele grele sînt cele pentru cari se pun restricții. Întrucît, după cum s-a văzut, atît în cazul apelor cianurice, cît și a celor cromice, se ajunge în final la $pH=7,5—8$, la aceste valori ale pH-ului, ionii metalelor grele care pot fi prezenți (Cu, Ni, Zn etc.) precipită, și prin decantare vor putea fi separați de ape.

IX. Aplicațiile galvanoplastiei

Într-o primă clasificare, piesele obținute pe cale galvanoplastică se pot împărți în scule, produse și părți componente ale unor produse.

Sculele pot fi matrițe pentru prelucrarea materialelor plastice, ștanțe pentru plăcile de picup, forme de turnare pentru metale cu punct de topire sub 1 000°C, cilindri pentru imprimarea diverselor texturi pe piele, carton, folii, pastile pentru partea activă a frezelor și burghielor, cilindri de imprimare pentru industria poligrafică, măști pentru vopsirea prin pulverizare, pentru metalizare în vid și chiar site serigrafice.

Printre produse se pot enumera copiile galvanoplastice după obiecte de artă, tot felul de obiecte de menaj, ghiduri de undă, tuburi Pitot, oglinzi etc.

Ca părți componente ale unor produse sau semifabricate, pot fi amintite meșele pentru baterii alcaline, meșele pentru mașinile de bărbierit electrice, grile pentru tuburi electronice, plăcile placate cu cupru pentru circuitele imprimate etc.

IX.1. Folosirea galvanoplastiei în matrițerie

Cu toate că aplicațiile galvanoplastiei sînt diverse, atunci cînd se vorbește despre excepționalele posibilități ale lucrului prin galvanoplastie se are în vedere, în primul rînd, aportul acesteia la confecționarea unei game largi de matrițe.

Principalul beneficiar al aplicării galvanoplastiei este industria prelucrătoare de materiale plastice, unde zilnic se confecționează sute de matrițe. Pentru a ilustra avantajele economice pe care le aduce confecționarea matrițelor pentru prelucrarea materialelor plastice prin metoda galvanoplastică, față de procedeul prin prelucrare mecanică, prezentăm cîteva cifre comparative, rezultate din practică. În cazul confecționării a patru tipuri diferite de matițe printr-un procedeu și prin celălalt, reducerea, numai la manoperă, este în general de peste 30% (tabelul 16).

În cazul formării materialelor plastice prin injecție, condițiile de lucru sînt severe. Presiunea cu care trebuie introdus materialul

în matriță, pentru a umple complet cuibul, este de ordinul sutelor de atmosfere, implicînd o presiune de închidere a matriței cel puțin egală. Aderența piesei injectate în cuib este mare și la fiecare extragere matrița este solicitată odată în plus.

Tabelul 16

Reducerea de manoperă la confecționarea matrițelor de injecție prin metoda galvanoplastică

Tipul matriței	Manopera necesară		Reducerea de manoperă	
	Prin prelucrare mecanică ore	Prin metoda galvanoplastică ore	ore	%
I	722	457	265	36,7
II	335	205	130	38,8
III	514	362	152	29,6
IV	507	362	145	28,6

Cu toate condițiile severe de lucru, matrițele cu cuib galvanoplastic dau rezultate bune și pot fi folosite la un număr de 10—100 mii injecții, în funcție de calitatea cerută pieselor. Pentru confecționarea matrițelor de injecție s-au propus și se folosesc diverse tehnologii și nu de puține ori matrițerii au dat dovadă de multă ingeniozitate.

Specific confecționării matrițelor cu cuiburi galvanoplastice este necesitatea conlucrării eficiente a unor meseriași cu calificări în direcții mult diferite. Astfel, în timp ce modelorul trebuie să cunoască și să țină seama de condițiile în care depunerile galvanoplastice se formează bine, galvanizatorul trebuie să cunoască și să ia măsuri ca cuiburile galvanoplastice să reziste la condițiile de lucru, iar matrițerul trebuie să fie familiarizat cu tehnici care de multe ori nu-i sînt la îndemînă. Esențial este ca prescripțiile tehnologice să fie respectate întocmai, altfel se poate întîmpla ca matrița, după ce a fost executată, să nu reziste încă de la primele injecții sau, ceea ce este la fel de rău, să nu facă față la numărul programat de injecții. De exemplu, dacă modelorul execută modelul cu o muche scuțită spre interior, în această zonă depunerea va fi foarte subțire și acest lucru, ori implică manoperă în plus, ori conduce la un rebut. Dacă cel care încastrează cuibul galvanoplastic în zamac sau în alt material folosit ca umplutură, face această operație neatent, pot rămîne goluri în material sau porțiuni cu aderență slabă; acest lucru se poate constata doar la încercarea matriței.

Confecționarea unei matrițe cu cuiburi galvanoplastice pentru injecție se poate face în modul următor. Se execută pe un model un cuib galvanoplastic din nichel sau nichel aliat cu cobalt. Cuibul respectiv se taie manual sau prin frezare la nivelul planului de separație, sau se execută altă operație necesară extragerii modelului din cuib. Inainte de această operație, dacă este cazul, se încarcă cu alamă, cu ajutorul unui pistol oxiacetilenic, zonele cuibului care, datorită poziției pe care o au, nu sînt suficent de groase. Se umple cuibul cu nisip de turnătorie, se usucă la temperatura indicată pentru nisipul folosit. Se lipesc, după aceea, tot prin alămire, arcane — practic niște șuruburi pentru lemn de 15—20 mm lungime — pe partea inactivă a cuibului; se introduce și se fixează cuibul într-o formă metalică adecvată și se toarnă peste el zamac (fig. 39).

Pentru a nu avea goluri în zamac, forma de turnare trebuie încălzită la 300—350°C, înainte de turnare, iar pe timpul acestei operații, este bine să se vibreze ansamblul. Zamacul se toarnă în formă, în vînă subțire, printr-un jgheab, în așa fel încît cuibul să

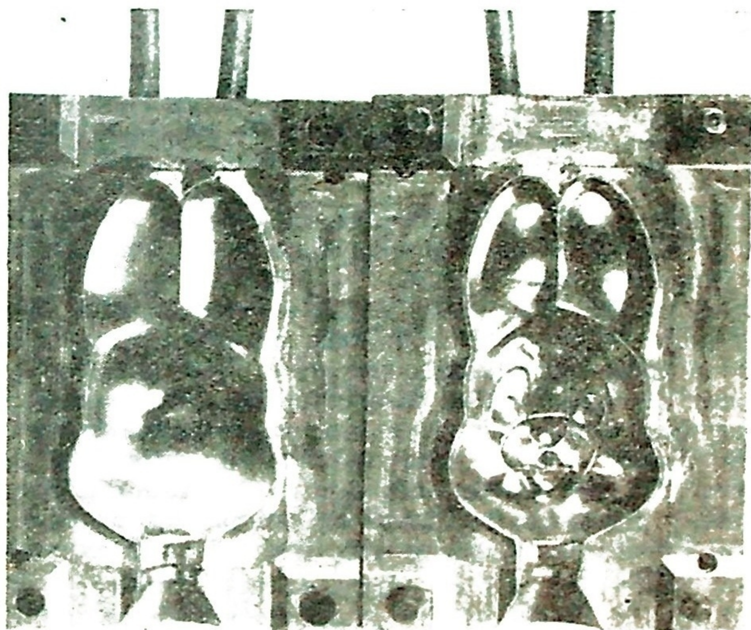


Fig. 39. Matriță pentru suflare cu coajă de nichel electroformată, montată într-un cadru de oțel, cu umplutură de rășină epoxidică armată cu microfere de sticlă.

fie împrejmuit. Zamacul nu trebuie să fie încălzit mult peste temperatura de topire pentru că, la o încălzire prea ridicată, unele componente ele aliajului se oxidează, compromițînd calitatea piesei.

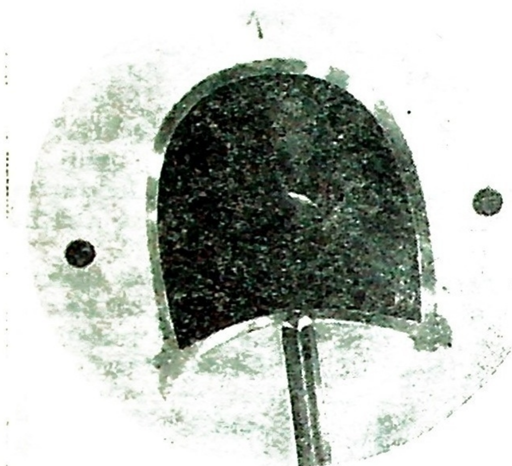


Fig. 40. Pastilă de injecție din nichel electroformat, încastrată în zamac, pentru tocuri de pantofi.

În întreprinderile unde matrițe cu cuib galvanoplastic se fac în serie mare, turnarea zamacului se face sub presiune, cu personal specializat.

Deoarece zamacul are coeficient de contracție mai mare decît nichelul, porțiunile concave care ajung la nivelul planului de separație, trebuie prevăzute neaparat cu ancore, cu cel mult un centimetru sub secțiune, altfel, cuibul de nichel strîns în cămașa de zamac se va desprinde de aceasta. Un mod de prindere a cuibului galvanoplastic în zamac se poate observa în fig. 40.

Cuibul încastrat în zamac se prelucrează prin așchiere și poate fi montat în matriță ca atare sau după ce a fost încastrat la rîndul lui într-o cămașă de oțel.

Cuibul de nichel încastrat în zamac se poate croma dur și operația este indicată în cazurile în care detaliile de relief nu sînt importante și nu se cer toleranțe strînse.

În funcție de forma piesei care urmează a fi turnată, în multe cazuri doar unul dintre cele două blocuri constituente ale matriței este galvanoplastic. Cel în care detaliile de suprafață sînt mai puțin importante, se confecționează din oțel sau din zamac. Zamacul poate fi preformat în cuibul galvanoplastic, cu care în final va constitui negativul obiectului care urmează a fi injectat.

În cazul matrițelor pentru formarea prin suflare a corpurilor cave, condițiile de lucru nu sînt la fel de severe ca la injecție și de multe ori umplutura din zamac poate fi înlocuită în bune condiții cu rășini epoxidice sau poliesterice (v. fig. 41). În acest caz se procedează în modul următor. Se extrage modelul din cuibul gal-

vanoplastic. Dacă este cazul, depunerea electrolitică se încarcă cu alamă (dacă este din nichel), la nivelul planului de separație. Se secționează cuibul și se aduce, prin frezare sau manual, puțin

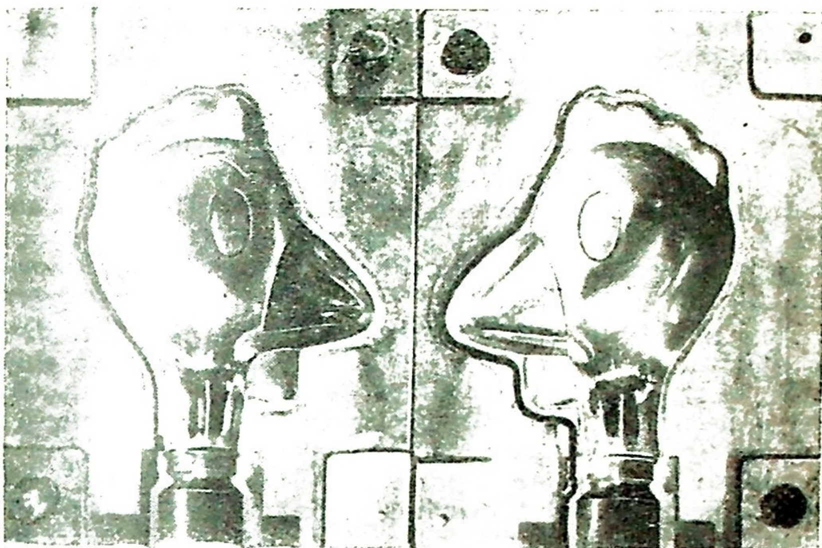


Fig. 41. Matriță pentru suflare, din nichel electroformat, încastrată în zamac.

peste cota finală (+0,2 ... +0,3 mm). Se umplu cele două părți obținute prin secționarea cuibului, cu nisip de turnătorie, se usucă la circa 200°C și se încastrează în zamac sau în rășini sintetice.

În cazul în care se folosesc rășinile sintetice ca material de umplutură, matrița trebuie prevăzută cu o coloană de răcire prin cositorirea sau alămirea unei țevi de cupru, cu diametrul de 6 mm, pe suprafața inactivă a cuibului, prin care, în timpul exploatării matriței, va circula apă.

Avînd în vedere simplitatea confecționării matrițelor pentru formarea prin extrudere și suflare a corpurilor cave, precum și condițiile de lucru, este recomandabil ca aplicarea tehnologiei de execuție a matrițelor cu cuib galvanoplastic să înceapă cu matrițe pentru suflare, defectele mici neavînd efecte importante.

În afară de matrițe pentru injecția și suflarea materialelor plastice, se pot confecționa ușor matrițe pentru presare, pentru imprimarea a diferite testuri pe materiale plastice. În acest caz, de obicei se execută o coajă galvanoplastică de circa 1 mm grosime

şi aceasta se lipeşte pe o placă de oţel, fie prin lipire metalică, fie cu răşini epoxidice aderente. Ca şi în celelalte cazuri, se pot da o serie de detalii de execuţie, dar acestea se rezolvă de cele mai multe ori fără a fi nevoie de o documentare anume, prin experienţa profesională a celor ce lucrează în matriţerie cu cuiburi galvanoplastice.

IX.2. Confecţionarea măştilor

În ultimul timp, decorarea unor piese din diverse materiale, mai ales din materiale plastice, se face din ce în ce mai des prin vopsire prin pulverizare sau prin metalizare cu ajutorul unor măşti galvanoplastice.

Pe cîteva piese din cele care trebuie vopsite sau metalizate, se depune un strat de 0,3—0,5 mm, de obicei din cupru sau chiar din nichel. Se desprinde coaja galvanică de pe piesa care a constituit model şi se decupează porţiunile prin care urmează a se vopsi piesa. În cazul în care o decupare manuală este greoaie sau nu corespunde calitativ, şi se poate suprapune pe mască un clişeu fotografic, se procedează în felul următor: se acoperă piesa cu un strat fotosensibil, de obicei alcool polivinilic 100 g şi bicromat de amoniu 8—10 g la 1 l apă distilată. Se usucă la întuneric, la 20—40°C, se montează sub clişeul fotografic, confecţionat în scopul executării măştii şi care este opac în dreptul zonelor din coaja galvanică ce trebuie să fie îndepărtate şi se supune la lumină ultravioletă sau la un bec de 500 W, timp de 15—30 min.

În porţiunile luminate, datorită bicromatului, stratul fotosensibil reticulează, devenind insolubil în solvenţi, iar cel neexpus, se îndepărtează cu apă.

Se introduce masca în cuptor la 180°C, timp de 10—20 min şi apoi în soluţie de clorură ferică (300 g/l), la temperatura camerei. În funcţie de grosimea măştii, în 10—30 min, zonele de pe care filmul de alcool polivinilic s-a îndepărtat, se dizolvă în clorură ferică, masca fiind bună de folosit. Se va obţine un contur cu atît mai fin, cu cît grosimea peretelui măştii va fi mai mică.

Procedeul se aplică şi în cazul confecţionării meşelor pentru baterii alcaline şi pentru maşini electrice de bărbierit, suportul metalic pe care se realizează depunerea fiind o bandă de oţel inoxidabil, pe care, cu lac fotosensibil, s-au izolat porţiunile în care foiţa electroformată, trebuie să apară ca decupată.

IX.3. Confecționarea ștanțelor pentru plăcile de picup

Pe ceară sau, în ultimul timp, pe discuri de material plastic cu proprietăți mecanice adecvate, se formează, cu ajutorul unui ac, oscilații cu amplitudinea de pînă la 25 μm, care reprezintă înregistrarea unor sunete. Pe aceste discuri gravate, se aplică un film conductor, de obicei prin metalizare în vid sau prin argintare prin pulverizare. Se introduce într-o baie de cuprare acidă sau în baie de nichelare și se formează prima piesă galvanoplastică. Pe aceasta, după ce a fost pasivată cu albumină, se confecționează cîteva „pozitive" — care deja pot fi ascultate — și acestea sînt folosite pentru confecționarea unui număr suficient de ștanțe.

Ștanțele se confecționează din nichel, putîndu-se îngroșa coaja galvanică în băi de cuprare. Ștanța obținută se lipește pe o placă suport, care se poate monta în presă. Cu fiecare ștanță se pot executa cel puțin 1 000 de presări, fără nici un accident. Dacă ținem seama că imperfecțiuni nu mai mari de 2 μm compromit ștanța, numărul de plăci de picup ce se pot executa cu o singură ștanță reprezintă o performanță.

Pentru a obține ștanțe pentru plăcile de picup cu calități corespunzătoare, este nevoie de multă pricepere, iar operatorul trebuie să stăpînească în așa măsură proprietățile băilor și influența parametrilor de lucru, încît să formeze depozite cu caracteristici în limite foarte severe.

IX.4. Confecționarea copiilor de pe obiecte de artă

Aceasta este cea mai veche aplicație a galvanoplastiei și a rămas și în prezent cea mai eficientă metodă pentru obținerea după obiecte de artă a unor copii de calitate, în cupru, argint sau aur.

Cînd se pune problema realizării unor astfel de galvanoplastii, poate cea mai delicată problemă este aceea de a obține negativul obiectului în cauză, fără a exista riscul degradării acestuia. Cel care face acest lucru trebuie să aibă multă experiență pentru a decide din ce material să facă mulajul și ce măsuri de precauție să ia, deoarece s-ar putea ca folosind chiar plastelină, să se producă deteriorări ale aspectului obiectului ce urmează a fi reprodus.

Oricare ar fi materialul ales, plastilină, ceară, ipsos, rășină poliesterică sau cauciuc siliconic, se execută negativul dintr-o sin-

gură bucată dacă piesa are aspect de bazorelief, sau cu plane de separaţie, din două, trei sau patru bucăţi, dacă obiectul este oarecare. În forma astfel obţinută, se confecţionează copia obiectului, din părţi componente, dacă arhitectura obiectului este oarecare. Copia obţinută de această dată constituie modelul galvanoplastic şi se tratează ca atare. I se montează contactele electrice — suport, se conductibilizează şi se introduce în baia de cuprare acidă sau în baia pentru depunerea galvanoplastică a nichelului. Cojile galvanice obţinute de această dată vor constitui, la rîndul lor, modele galvanoplastice pentru producerea în serie a copiilor în cupru şi argint a obiectului de artă respectiv (fig. 42).



Fig. 42. Model galvanoplastic (matriţă) din nichel pentru obţinerea copiei galvanoplastice de pe aplice decorative.

Pentru a putea fi folosite ca modele galvanoplastice în vederea producerii în serie a obiectelor de artă, cojile galvanice trebuie ajustate și acoperite pe partea inactivă cu rășină poliesterică în strat de 4—6 mm. Fiecare model trebuie prevăzut, la margine, cu un adaos de 10—15 mm în planul de separare al cojii galvanice de model, astfel încît, după desprinderea galvanoplastiei, aceasta să poată fi prelucrată în model corespunzător, îndepărtîndu-se formațiile dendritice ce se formează la margini datorită cîmpului electric mai intens ce se stabilește în electrolit în aceste zone.

Dacă nu se acoperă pe spate modelul cu material neconductor cu o bună aderență, desprinderea cojii de pe model devine o operație, pe cît de neplăcută, pe atît de greoaie.

IX.5. Aplicațiile galvanoplastiei în industria poligrafică

Industria poligrafică folosește pe scară largă procedee galvanoplastice. Se multiplică clișee, se fac galvastereotipii din cupru, nichel și cu straturi multiple, se confecționează forme de tipar pentru imprimarea bancnotelor și a hîrtiilor de valoare, se recondiționează cilindrii uzați.

La multiplicarea clișeelor, pe primul clișeu se execută un negativ din plumb, placă de polimetacrilat de metil, sau prin turnare de rășini cu polimerizare în bloc și — pe acest negativ — se realizează atîtea copii, de cîte este nevoie.

Pentru imprimarea hîrtiilor de valoare, se gravează pe o placă de oțel înscrierile necesare, iar de pe această placă se realizează, pe cale galvanoplastică atîtea forme, cîte sînt necesare.

O serie de alte piese și scule specifice industriei poligrafice se realizează în mod analog.

Una din problemele curente ce se pun în industria poligrafică, este cea a recondiționării cilindrilor și a valurilor. Cum depunerile ce trebuie să fie realizate, au adesea peste 0,1 mm grosime, problema este de domeniul galvanoplastiei. Ca procedură, se scoate prin așchiere stratul uzat al cilindrului, se rectifică și se lustruiește. După o degresare corespunzătoare se cuprează întîi într-o baie de cuprare alcalină — cianurică sau de pirofosfați — pentru a se obține o depunere de cupru aderentă pe oțel și se continuă cuprarea într-o baie acidă, pînă la obținerea grosimii dorite.

X. Tehnica securității muncii în atelierele de galvanoplastie

Pentru prevenirea accidentelor de muncă sau a îmbolnăvirilor profesionale ale lucrătorilor din secția sau atelierul de galvanoplastie, cît și pentru protecția mediului înconjurător, trebuie să fie luate anumite măsuri de tehnica securității și protecția muncii. Aceste măsuri cuprind probleme de ventilație, protecția individuală, depozitarea și manipularea substanțelor nocive, precum și neutralizarea lichidelor și apelor reziduale.

În cele ce urmează vor fi tratate sumar problemele care au caracter mai general; problema tratării apelor reziduale fiind o problemă de importanță deosebită, constituie un capitol aparte.

X.1. Ventilația

Instalațiile de ventilație au rolul de a proteja lucrătorii contra unor toxice potențiale, cît și a unor concentrări de noxe periculoase, în anumite zone ale locului de muncă.

Sub acest aspect, se impune o ventilație generală, care nu diferă în principiu de o instalație obișnuită de ventilație a unei hale sau a unui atelier.

Ceea ce apare ca specific sau poate mai legat de ceea ce se cere unui laborator de chimie, este ventilația locală. Sub acest aspect, apare ca strict necesară existența unei nișe similare cu cele din laboratoarele de chimie, care să fie asigurată cu o bună ventilație prin aspirație. Anumite substanțe necesare preparării băilor de electroliză (v. argint) nu vor putea fi pregătite decît sub asemenea nișe. Nișa va fi prevăzută cu exhaustor propriu și evacuarea gazelor se va face la mare înălțime. Se înțelege de la sine că motorul ventilatorului nișei nu va funcționa decît atunci cînd va fi nevoie și tocmai în acest scop, pornirea și oprirea lui se va face direct de la nișă, de către operatorul care are de lucru la ea.

În atelierul de galvanoplastie apare ca necesară și o ventilație locală, îndeosebi la băile de cromare și la băile de electroliză pe bază de cianuri. O asemenea ventilație se asigură cel mai bine

printr-o hotă de aspirație amplasată deasupra băii de electroliză. Important este ca hota să aibă suprafața gurii de aspirație mai mare decît suprafața cuvei și să poată fi deplasată cu ușurință pe verticală, fără ca prin aceasta să sufere eficacitatea ventilației. Necesitatea deplasării hotei pe verticală rezidă în faptul că introducerea și respectiv scoaterea modelelor din baia de electroliză nu trebuie să fie stînjenită.

În cazul folosirii acestei ventilații trebuie să se facă un calcul economic de la caz la caz, pentru a se stabili dacă este mai economic ca toate hotele să fie conectate la un singur ventilator, sau fiecare cu ventilatoare proprii. În acest calcul un criteriu important îl constituie regimul de lucru al diferitelor băi.

X.2. Protecția individuală

Pentru cunoașterea măsurilor de prevenire a accidentelor, în cele ce urmează va fi expusă acțiunea agenților nocivi, simptomele în caz de intoxicare sau vătămare, precum și antidotul și primele măsuri ce trebuie luate.

Cu toate că depunerea electrolitică a nichelului, cu băile și substanțele aferente, ocupă locul principal într-o secție sau atelier actual de galvanoplastie, nu aceste băi sînt cele care pun problemele cele mai mari din punctul de vedere al protecției muncii și tehnicii securității. Tocmai datorită acestui fapt vor fi tratate în primul rînd băile și substanțele care deși s-ar putea să nu fie utilizate decît în măsură mai mică, prezintă totuși pericolul cel mai mare.

Băi pe bază de cianuri. La prepararea lor se folosește fie cianură de potasiu, fie cianură de sodiu. Este suficient ca 0,001 g cianură de sodiu să ajungă în organism pentru a provoca moartea. De asemenea, la prepararea soluțiilor sau în timpul lucrului pot avea loc degajări de cianogen și acid cianhidric. Cianura ajunsă în organism trece de asemenea în acid cianhidric, încît acțiunea specifică este cea a acestui acid.

Simptomele specifice intoxicării cu acid cianhidric sînt: greață, amețeală, dureri de cap, dureri de genunchi și coate. Intoxicatul simte nevoia de a se lăsa jos. La intoxicare mai avansată, intoxicatul are leșin, spasme, respirație accelerată, puls rapid și în final, moartea.

Antidot și măsuri de prim ajutor. Încă de la primele senzații de greață și tendință de înmuiere a genunchilor se poate interveni cu succes prin inhalare de azotit de amil; se

toarnă cîteva picături de azotit de amil pe vată și se dă accidentatului să inhaleze intermitent. În același timp este bine să i se dea să bea cafea neagră. Accidentatul va fi plimbat în aer curat, chiar dacă cere mereu să se lase jos spre a se odihni. În caz de intoxicație mai gravă, se injectează intravenos 15 ml azotit de sodiu 2—10% sau 50 ml soluție de albastru de metilen 1%, în soluție de glucoză 25%. După 3—5 min de la administrarea azotitului de sodiu, se injectează tot intravenos 10—20 ml soluție de hiposulfit de sodiu 30%. Dacă intoxicarea a fost într-un grad de periculozitate încît au fost necesare injecții (inhalarea de azotit de amil n-a avut efect — ceea ce se constată pe loc), intoxicatul nu mai este plimbat, ci dimpotrivă este lăsat în repaus complet în tot timpul administrării injecțiilor. În plus, dacă se constată că este necesar i se administrează oxigen și i se fac frecții pentru încălzire.

În timpul administrării injecțiilor se poate continua inhalarea de azotit de amil, la intervale de 2—3 min, dar înhalări scurte de 15—20 s.

Dacă simptomele intoxicației se repetă, injecțiile intravenoase cu azotit și hiposulfit de sodiu se repetă după circa o oră și jumătate.

În caz că apar tulburări respiratorii se face respirație artificială și se administrează tot intravenos 0,5 ml lobelină 1% sau, în funcție de starea accidentatului, alte medicamente care stimulează respirația (ulei camforat, cofeină).

În caz de iritație a conjuctivitei se fac spălări cu ser fiziologic.

În general, accidentele de muncă provocate de aceste noxe puternice sînt mai rare decît cele provocate de substanțe care, în sine nu sînt considerate otrăvuri. Aceasta se datorează în primul rînd faptului că otrăvurilor puternice li se acordă atenția cuvenită, ceea ce în bună măsură se neglijează în cazul manipulării altor substanțe. Ori, accentuăm că substanțe ca tetraclorura de carbon, sulfatul de nichel etc., care în sine nu sînt otrăvuri, pătrunzînd în organism, de obicei pe cale bucală, provoacă deranjamente grave în funcționarea diferitelor organe și în anumite cantități, provoacă moartea fără putință de scăpare. Se impune prin urmare aceeași atenție față de pericolul potențial pe care-l prezintă orice substanță chimică cu care se lucrează.

Revenind la cazul intoxicărilor cu acid cianhidric, cele prezentate mai înainte permit salvarea de la moarte a unui accidentat numai cu condiția ca toate substanțele enumerate să se găsească în permanență în trusa (cutia) de prim ajutor, toți operatorii să

fie instruiți de personal medical calificat pentru a putea administra injecții intravenoase cu ușurință și siguranță și măsurile de prim ajutor să fie luate fără pic de întîrziere.

Se înțelege de la sine că în primul moment va fi anunțat medicul uzinei, dar dacă se va aștepta pînă la sosirea lui și personalul secției nu va fi în măsură să efectueze imediat cele arătate, accidentatul poate fi considerat pierdut.

Băi de cromare. Departe de a fi o noxă de importanța acidului cianhidric, acidul cromic, respectiv anhidrida cromică, constituentul de bază al băilor de cromare cu care se manipulează frecvent, provoacă operatorilor necazuri deosebit de mari, mai ales din cauză că nu se respectă anumite măsuri, care li se par de prisos, pentru că sînt migăloase, dar care sînt neapărat necesare.

Acidul cromic prezintă pericol atît ca soluție cît și ca vapori sau aerosoli.

Acidul cromic ajuns pe piele (mîini sau față), deși spălat cu apă, prin atactul repetat, provoacă uscarea, crăparea pielii și în final exeme, care necesită tratament îndelungat. Soluția de acid cromic este deosebit de periculoasă pentru pielea care prezintă leziuni. În acest caz se formează răni greu vindecabile.

Mult mai periculoși sînt vaporii și aerosolii degajați sau antrenați din baia de cromare. Cu atît mai mult cu cît stînd un timp mai îndelungat într-o atmosferă de vapori de acid cromic, se pierde capacitatea de a percepe mirosul caracteristic, chiar la concentrații apreciabile ale acestor vapori.

Vaporii de acid cromic atacă mucoasele nasului și ale gîtului. La început otrăvirea se manifestă prin guturai puternic care apoi devine cronic. În continuare, guturaiul alternează cu o uscăciune iritantă în nas și în final apar răni pe mucoasele nazale, care pot duce la distrugerea completă a peretelui separator al nărilor. Tratamentul medical este anevoios și de durată.

Toate manifestările menționate pot fi evitate în cea mai mare parte dacă se respectă anumite măsuri. Iată cîteva îndrumări practice:

— Înainte de începerea lucrului trebuie controlată starea pielii, feței, mîinilor. Dacă prezintă zgîrieturi, erupții etc., nu se intră la lucru la băile de cromare. Se anunță serviciul medical al întreprinderii pentru tratamentul adecvat și se poate lucra de exemplu, la băile de nichelare.

— Pentru a preveni bolile profesionale, ce se manifestă îndeosebi prin atacul mucoaselor nazale și a pielii dintre degetele mîinilor, atît la începerea lucrului, cît și încă de 1—2 ori pe schimb,

cavitățile nazale și pielea mîinilor vor fi unse cu o vaselină lanolinată constînd din 1 parte lanolină și 2 părți vaselină. Cu aceeași vaselină lanolinată se ung părțile respective și după spălarea (dușul) de la sfîrșitul zilei de muncă.

— Cînd ajung picături de soluție pe piele, se spală bine cu apă, apoi cu o soluție de hiposulfit de sodiu 5% sau cu o soluție constînd din 25 părți acid clorhidric+20 părți alcool+55 părți apă. După spălarea cu una din aceste soluții, se spală din nou cu apă. Trebuie dată o atenție deosebită la introducerea și scoaterea modelelor din baie, pentru a nu se produce stropiri în ochi; tratamentul nu se poate face decît prin spălare cu apă.

— Cuva de electroliză să nu fie umplută pînă sus, iar la punerea în funcțiune să fie coborîtă hota de aspirație pînă aproape de gura cuvei.

*

* *

În continuare substanțele cu care se manipulează în secția sau atelierul de galvanoplastie și care pot provoca vătămări, mai ales din neglijență sau necunoaștere, vor fi prezentate pe grupe de acizi, baze și săruri.

Acizii. Curent se folosesc: acidul sulfuric, acidul clorhidric, acidul fluorhidric, acidul boric și eventual acidul sulfamic (despre acidul cromic s-a vorbit).

La contactul cu pielea, acizii în stare lichidă, produc arsuri a căror gravitate este în funcție de concentrația acidului, de natura lui, de temperatura pe care o are. Acidul sulfuric provoacă arsuri grave și acționează imediat după ce a ajuns pe piele. Acidul clorhidric acționează mai lent, încît poate fi îndepărtat înainte de a provoca arsuri grave. Acidul fluorhidric provoacă arsuri grave și adînci și atacă și unghiile.

Acidul boric în soluție nu produce arsuri, acidul sulfamic, însă, este un acid aproximativ de tăria acidului clorhidric.

Acizii clorhiric și fluorhidric se folosesc sub formă de soluții apoase. Avînd o tensiune de vapori mare, ușor pot apărea în stare gazoasă în atmosfera atelierului. Inhalați, acești acizi sînt vătămători, însă, datorită faptului că produc iritații puternice, organismul este prevenit.

Acidul boric este solid și nu prezintă pericol decît dacă este înghițit; în cantități de 5—15 g provoacă moartea. Primele simptome de intoxicare se manifestă sub formă de vărsături, diaree, letargie și contracția mușchilor. Pericolul este cu atît mai mare cu

cît nu există antidot. Se administrează cantități mari de apă, sau mai bine lapte, care întîrzie asimilarea acidului boric.

În cazul stropirii cu acizi în stare lichidă sau sub formă de soluție, prima măsură este spălarea imediat cu jet puternic de apă timp cît mai îndelungat. În cazul acidului fluorhidric, care este cel mai coroziv, se injectează în porțiunea atinsă gluconat de calciu 10% în apă sterilă. După aceea se așterne o pastă de oxid de magneziu peste rană, care se ține 5 zile continuu, urmată de tratamente cu unguente.

În cazul stropirilor în ochi este bine să existe un pahar special pentru ochi, pentru a se putea spăla imediat cu multă apă.

Bazele. Hidroxidul de sodiu (soda caustică) și hidroxidul de potasiu (potasa caustică) distrug în întregime pielea. La atingerea pielii produc arsuri. La atingere, locul respectiv este lunecos. Ca și în cazul acizilor gravitatea arsurii crește cu concentrația și cu temperatura soluției de hidroxid.

Stropirile în ochi sînt deosebit de periculoase, iar ingerarea este și mai periculoasă.

În toate cazurile de stropire, se spală imediat locul cu apă curgătoare timp de cel puțin 15 min. După aceea, arsura se spală cu o soluție diluată de acid slab (acid boric, acid acetic, sare de lămîie), se spală din nou cu apă și se tratează în continuare ca orice arsură.

Dacă arsura prin stropire cu alcalii este la ochi, se spală cu soluție de acid boric 2%.

Dacă au fost ingerate soluții de baze, se bea zeamă de fructe sau oțet diluat, în proporție de 1 l pentru fiecare 14 g baze ingerate.

Săruri. Se lucrează cu săruri la nichel, cupru, argint, aur, cobalt, fier. Dintre acestea, despre cianuri s-a vorbit. Celelalte, cu excepția fluoboraților sînt periculoase mai ales la ingerare. Doar acțiunea îndelungată a sulfatului de nichel asupra pielii provoacă așa numite „scabie a nichelului".

Fluoborații au efecte toxicologice similare cu cele ale acidului fluorhidric, din cauză că poate pune în libertate acid, încît la contactul cu pielea, inclusiv unghiile, produc arsuri cu efecte identice cu ale acidului fluorhidric. Dintr-un punct de vedere sînt, însă, chiar mai periculoase. Pot pătrunde sub unghii unde acționează corosiv, producînd dureri mari încît devine necesară îndepărtarea acestora sub anestezie.

X.3. Depozitarea și manipularea substanțelor nocive

Cianurile, cînd se folosesc cantități mari sînt ambalate de obicei în butoaie sudate de oțel. La consumuri mici pot fi în borcane de sticlă închise etanș.

Păstrarea lor se face într-un dulap special, cu un singur canat, închis cu lacăt și sigilat cu plumb. Cheia se păstrează la șeful atelierului. În același dulap se păstrează instrumentele necesare manipulării cianurilor, resturile de cianuri, ambalajul golit, dacă nu a fost neutralizat. Se interzice categoric păstrarea de acizi în dulapul în care se păstrează cianuri pentru că pătrunzînd vapori de acid peste cianură, reacționează cu aceasta, punînd în libertate acid cianhidric, care se răspîndește în stare gazoasă.

Transportarea cianurilor spre nișă sau spre cuva de electroliză se face numai în vase închise, marcate cu semnul de recunoaștere.

Vasele golite trebuie neutralizate imediat, sau dacă nu sînt umede, pot fi depozitate provizoriu, dar numai în dulap special.

Operatorii care manipulează cianura trebuie să aibă mască de protecție contra gazelor și mănuși de protecție în mod obligatoriu.

Acidul cromic — oxidul cromic — se păstrează în butoaie de oțel, vopsite la exterior cu lac de asfalt negru. La deschiderea butoaielor este obligatoriu să fie folosiți ochelari de protecție și mănuși de cauciuc.

Acizii în stare liberă, cu excepția acidului fluorhidric sau fluoboric, se păstrează în baloane de sticlă puse în coșuri împletite sau în lăzi de lemn.

Hidroxidul de sodiu se depozitează de obicei în butoaie de tablă de 100 sau 400 kg. Deschiderea butoiului și mai ales spargerea blocului masiv de hidroxid prezintă pericol datorită faptului că sar bucăți de sodă caustică în toate părțile. Din acest motiv, operatorul care sparge blocul de hidroxid trebuie să fie echipat cu ochelari, șorț și mănuși de protecție.

Acidul fluorhidric se păstrează în ambalaj de material plastic. Sticla nu rezistă.

Sulfatul de nichel se păstrează în butoaie sau lăzi de lemn, căptușite cu hîrtie groasă.

Bibliografie

1. Albert, F. ş.a. *Tabele chimice în practica analitică*. Bucureşti, Editura tehnică, 1965.

2. Atanasiu, I. A. *Manual de electrochimie*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1963.

3. Bacquias, C. *Galvano.*, **40**, nr. 408, 1971, p. 143—50.

4. Bacquias, G. Oberflache-Surface, **12**, nr. 11, 1971, p. 35.

5. Bányai, E. ş.a. *Tabele de calcul în chimia analitică* (traducere din l. maghiară), Bucureşti. Editura tehnică, 1961.

6. Bártfai, B. *Galvanotechnika. Budapest, Nehézipari Könyv és Folyóiratkiadó Vállalat*, 1954.

7. Bazard, R. ş.a. Trans. Inst. Metal Finish, **50**, nr. 2. 1972, p. 69.

8. Bănăţeanu, I. ş.a. Metode fizico-chimice de analiză. Bucureşti, Editura tehnică, 1961.

9. Benninghoff, H. Galvanotechnik, **63**, nr. 3, 1972, p. 236.

10. Beskov, S. D. Calcule tehnico-chimice (traducere din l. rusă). Bucureşti, Editura tehnică, 1970.

11. Biryukov, N. D. Zh Prikc Khim (Leningrad) **45**, nr. 1, 1972, p. 121.

12. Chisholm, C. U. Plating, **59**, nr. 1, 1972, p. 28—37.

13. Clauss, R. ş.a. Plating, **58**, nr. 7, 1971, p. 679—85.

14. Cleghorn, W. H. ş.a. Metal Finish J., **18**, nr. 207, 1972, p. 92 5.109.

15. Crişan, Al. I. şi Pfeiffer, M. M. Rev. de chimie, **18**, nr. 2, 1967.

16. Călugăriţa, Gh. ş.a. *Tabele şi formule de matematică, fizică şi chimie*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1964.

17. Facsko, Gh. *Tehnologia electrochimică*. Bucureşti, Editura tehnică, 1969.

18. Fellhauer, C. *Oberflache Surface*, **12**, nr. 3, 1972, p. 29 A.

19. Firoiu, C. şa. Rev. de chimie, **23**, nr. 2, 1972, p. 99; **18** nr. 2, 1967.

20. Gabe, D. R. Metal Finish, J., **17**, nr. 202, 1971, p. 276.

21. Gofman, Ya, A. ş.a. Vestn. Mashinostr., **51** nr. 9, 1971, p. 56—7.

22. Govri, S. ş.a. Metal Finish, **70**, nr. 6, 1972, p. 30—34.

23. Grand, M. şi Royon, J. Trait Surface, **12**, nr. 107, 1971, p. 9, 37; nr. 108 p. 29—32, 37—40; nr. 109 p. 43, 45, 47—50.

24. Hagymas, Gh. ş.a. *Coroziunea şi protecţia metalelor*. Bucureşti, Editura tehnică, 1963.

25. Hammond, R. A. F. Galvano. **41**, nr. 419, 1972, p. 111—118; nr. 420 p. 201; nr. 421, p. 303; nr. 422, p. 385.

26. H a r f f, V. G. Collect. Czech. Chem. Commun, **37**, nr. 7, 1972. p. 2295—2308.

27. H a r r i s o n, J. A., T i r s h, H. R. Electroonal Chem., **5**, nr. 67, p. 148.

28. H a r r i s, S. J. ş.a. Trans. Inst. Metal, Finish, **49**, 1971, p. 205—13.

29. H e i f e ţ, V. L. ş.a. *Lucrări practice de electrochimie* (trad din l. rusă), Bucureşti, Editura tehnică, 1958.

30. H o e n s e l, G. ş.a. Chem., Tehn., Leipzig, **24**, nr. 5, 1972.

31. H o e n s e l, G. ş.a. Oberflaeche Surface, **11**, nr. 9, 1970, p. 252.

32. H o l ţ, L. ş.a. Trans. Inst. Metal. Finish, **50**, Pt. 1, 1972, p. 24.

33. H o m i a c o v, V G. ş.a. *Tehnologia industriilor electrochimice*. (trad. din l. rusă), Bucureşti, Editura tehnică, 1953.

34. I a c o b i, M. Csalvanoplastika, Sanctpetersburg, 1840.

35. I a m p o l s c h i, A. M. *Galvanotehnica* (t. din l. rusă), Bucureşti, Editura Energetică de Stat, 1954.

36. K a n n e t h, G. ş.a. Electroplasting engineering handbook. New York, Reinhold Publications, 1962.

37. K n a p p, B. B. Plating, **58**, nr. 12, 1971, p. 1187.

38. K r o h n, A. ş.a. Plating, 58, nr. 3, 1971, p. 237—41.

39. L a c z o, F. Oberflaeche. Surface, **11**, nr. 6, 1970, p. 194.

40. L a i n e r, I. V. *Sovremenaia galvanotechnika*. Moscova. Izdatelstvo Metalurgia, 1967.

41. L a i n e r, I. V. ş.a. *Bazele galvanostegiei* (t. din l. rusă). Bucureşti, Editura tehnică, 1956.

42. L i t e a n u, C. şi H î r t o p e a n E l e n a. *Chimia analitică cantitativă. Volumetria*. Ediţia a VI-a Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1972.

43. L o h r, G. Galvanotechnik, **63**, nr. 2, 1972, p. 167.

44. L u r i e, Iu. Iu. *Îndreptar de chimie analitică* (t. din l. rusă), Bucureşti, Editura tehnică, 1970.

45. M a f f e l, N. C. ş.a. Metal Finish, **69**, nr. 3, 1971, p. 56—60.

46. M a m o n t o v, N. F. ş.a. Tsvet Metal, **45**, nr. 2, 1972, p. 201.

47. M a u r i n, G. Oberflaeche-Surface, **11**, nr. 11, 1970, p. 297—301; nr. 12, p. 309—14; **12**, nr. 1, 1971, p. 8—11; nr. 2, p. 24—31; nr. **3**, p. 47 —50; nr. **4**, p. 54—62.

48. M i h a i l, R. şi G o l d e m b e r g, N. *Prelucrarea maselor plastice*. Bucureşti, Editura tehnică, 1962.

49. M o r r i s s e t, P. Chromage dure et décoratif. Paris. Dunod. 1961.

50. M o s l a v a c, K. ş.a. Electrochim. Acta, **17**, nr. 3, 1972, p. 415.

51. N o t l e y, J. M. Trans. Inst. Metal Finish, nr. 50, 1972, p. 6—10.

52. O l l a r d, E. A. Handbook of industrial electroplating. Londra, Iliffe. 1964.

53. O p r e a n, L i l i a n a ş.a. *Îndreptar galvanotehnic*. Bucureşti, Editura tehnică, 1969.

54. P a n a i t, G. Rev. de chimie, **22**, nr. 11, 1971, p. 692—5.

55. P i a n e l l i, A. Galvano, **40** nr. 408, 1971, p. 158—60.

56. Pianelli, A. Galvano, **39**, nr. 401, 1970, p. 463—67; nr. 402, p. 551—3; nr. 405, p. 837—41; nr. 406, p. 933—8.

57. Ripan, Raluca și Ceteanu, I. *Chimia metalelor*. București, Editura didactică și pedagogică, 1967.

58. Sedak, J. C. ș.a. Plating, **59**, nr. 5, 1972, p. 425.

59. Saluze, J. *Traité de galvanoplastie*. Paris, Dunod, 1956.

60. Schaus, O. O. ș.a. Plating, **58**, nr. 8, 1971, p. 801—4.

61. Slavinski, M. P. *Proprietățile fizico-chimice ale elementelor*. (t. din l. rusă), București, Editura tehnică, 1955.

62. Smith, J. F. Trans. Inst. Metal. Finish, **48**, 1970, Pt. 5, p. 208—16.

63. Spencer, L. Metal Finish, **70**, nr. 3, 1972, p. 38—41, 43; **70** nr. 4, p. 56.

64. Thangappan, R. ș. a. Metal Finish, **69**, nr. 12, 1971, p. 43—4, 49.

65. Vitron, L. Rev. Caout. Plast., **49**, nr. 3, 1972, p. 147—8.

66. Watson, S. A. Galvanotecnica, **23**, nr. 3, 1972, p. 53—62.

67. Watson, S. A. Metal Finish J., **17** nr. 203, 1971, p. 305—11.

68. * * * Acoperiri galvanice. București, Editura tehnică, 1961.

69. * * * Finishing handbook and directory. Westwood. New York, Metals and Plastics Publications, 1966.

70. * * * L. P. W. Taschenbuch für Galvaniseure, Nauss/Rhein, Langheim, Phanhauser, 1956.

71. * * * Metal finishing guidebook for 1967, Westwood. New York, Metals and Plastics Publications, 1967.

72. * * * V. E. M. Handbuch. Galvanotechnik, VEB, 1958.

Cuprins

Prețul lei 11.–



Editura tehnică